# Quantitative Bestimmung beliebiger Elementgemische durch Röntgenfluoreszenzanalyse

INAUGURAL–DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Ulrich Martin Schmidt

aus Siegen/Westf.

Marburg/Lahn

1972

# Quantitative Bestimmung beliebiger Elementgemische durch Röntgenfluoreszenzanalyse

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades

eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

Ulrich Martin Schmidt

aus Siegen/Westf.

Marburg/Lahn

1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

| | |
|---|---|
| Dissertation angenommen am: | 28. 11. 1972 |
| Tag der mündlichen Prüfung am: | 20. 12. 1972 |
| Berichterstatter: | Prof. Dr. G. Stork |
| Mitberichterstatter: | Prof. Dr. H. Klamberg |

Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| Einleitung | | 1 |
| Aufgabenstellung | | 9 |
| Hauptteil | | 11 |
| 1. | Das Prinzip der Arbeitsweise | 11 |
| 1.1 | Die Präparierung dünner Schichten | 11 |
| | a) Auftropfvariante | 11 |
| | b) Aufschmelzvariante | 15 |
| 1.2 | Die Herstellung von Boraxtabletten | 16 |
| 2. | Der Untergrund | 19 |
| 2.1 | Matrixeinflüsse auf den Untergrund | 21 |
| | a) Dünne Schichten | 21 |
| | b) Boraxtabletten | 26 |
| 2.2 | Das Verhältnis von Bruttointensität zu Untergrund | 30 |
| 3. | Der innere Standard | 34 |
| 3.1 | Der innere Standard bei Proben dünner Schichten | 35 |
| 3.2 | Der innere Standard beim Boraxtablettenverfahren | 36 |
| 4. | Das Intensitäts/Konzentrations - Verhältnis | 43 |
| 4.1 | Die Linearität bei Eichung mit dünnen Schichten | 43 |
| 4.2 | Die Linearität der Eichung bei Boraxtabletten | 45 |
| | a) Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Elementes | 45 |
| | b) Zusatz eines stark absorbierenden Elementes | 49 |
| 5. | Die optimale Arbeitsweise zur Präparierung der Proben | 55 |
| 5.1 | Die Optimierung des Dünnschichtverfahrens | 55 |
| | a) Schichtdicke | 55 |
| | b) Ausbreitungsfläche | 58 |
| | c) pH-Wert der aufgetropften Lösung | 60 |
| | d) Das Ausbreitungsverhalten auf der Ronde | 63 |

Seite

5.2 Die Optimierung des Boraxtablettenverfahrens 70
a) Homogenität der Schmelze 71
b) Vollständigkeit des Aufschlusses 72
c) Gießen der Tablette 73
d) Blaseneinschlüsse in den Tabletten 73

6. Fehlerbetrachtung 75
6.1 Allgemeine Betrachtung der Fehlerfortpflanzung 75
a) Der Meßfehler 75
b) Der Fehler des Verhältnisses 76
c) Der Präparationsfehler 77

6.2 Experimentelle Betrachtung der Fehlerfortpflanzung 78
a) Fehleraufteilung für das Dünnschichtverfahren 78
b) Die Fehleraufteilung beim Boraxtablettenverfahren 80
c) Vergleichende Fehlerbetrachtung für beide Verfahren 83

7. Die Anwendung der untersuchten Verfahren in der Analytik 84
7.1 Der optimale Anwendungsbereich für beide Verfahren 84
a) Unterschiede bei der Probenvorbereitung 84
b) Unterschiede bei der Messung und Auswertung 84

7.2 Anwendungsbeispiele für das Dünnschichtverfahren 87
a) Eichungen 87
b) Analysen mit dem Dünnschichtverfahren 92

7.3 Anwendungsbeispiele für das Boraxtablettenverfahren 99
a) Eichungen 99
b) Analysen 101

7.4 Die Anwendung der Additionsmethode für beide Analysenverfahren 107

Zusammenfassung 112

Experimenteller Teil 114

1. Geräte 114
1.1 RF-Geräte 115
1.2 Platingeräte 116

Seite

2. Chemikalien und Lösungen 117

3. Arbeitsvorschriften 119
3.1 Dünnschichtverfahren 119
3.2 Boraxtablettenverfahren 123

Literaturübersicht 126

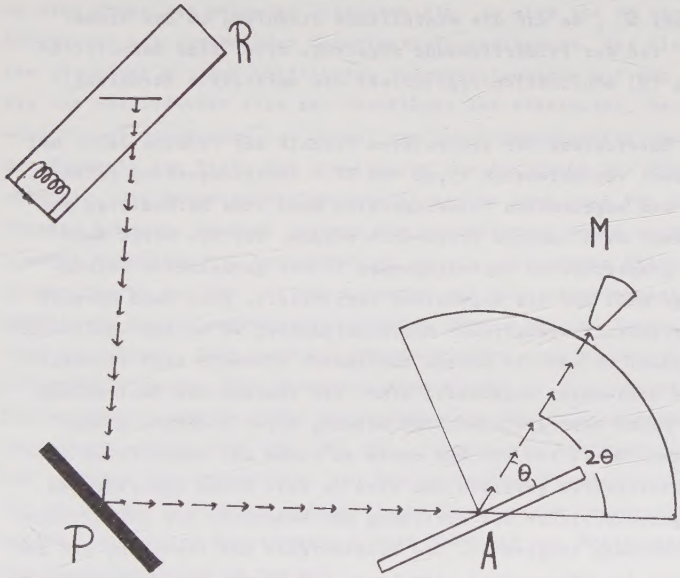
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546005_0029

Einleitung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist in den letzten 20 Jahren zu einem leistungsfähigen Analysenverfahren entwickelt worden, das den Vorteil kurzer Analysenzeiten mit einer hohen Genauigkeit verbindet.

Der prinzipielle Aufbau einer Röntgenfluoreszenzapparatur ist in Abbildung 1 dargestellt.




R : Röntgenröhre
P : Präparat
A : Analysatorkristall
M : Meßvorrichtung
→ : Strahlengang
θ : Glanzwinkel

Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer RF - Apparatur

Auf die zu untersuchende Probe (P) fällt ein von der Röntgenröhre (R) erzeugtes polychromatisches Strahlungsbündel. Die Strahlung ionisiert die Elemente der Probe. Bei genügend energiereicher Anregung werden Elektronen der K-bzw. L Schalen entfernt. Diese Niveaus werden unter Emission charakteristischer Strahlung der Elemente der Probe wieder aufgefüllt. Die so entstehende Sekundärstrahlung fällt unter dem Glanzwinkel $\theta$ auf den Analysator-Kristall, der die Strahlung in Spektrallinien zerlegt,und verläßt den Kristall unter dem gleichen Winkel $\theta$ , so daß die einfallende Strahlung um den Winkel $2\theta$ von der Primärrichtung abgelenkt wird. Eine Meßvorrichtung (M) schließlich registriert die emittierte Strahlung.

Die Entwicklung der apparativen Technik der letzten Jahre hat zu zwei verschiedenen Typen von RF - Analysengeräten geführt. Bei den sogenannten Sequenzgeräten kann eine Reihenfolge von maximal 24 Elementen vorgewählt werden, die das Gerät dann mit gespeicherten Meßbedingungen in der gewünschten Reihenfolge mißt und die Ergebnisse registriert. Eine noch kürzere Analysenzeit ermöglichen Mehrkanalgeräte, wo um den Analysatorkristall 24 auf die Linien bestimmter Elemente fest einstellbare Goniometer angebracht sind, die während der Bestrahlung der Probe eine gleichzeitige Messung aller Elemente ermöglichen. Damit ist die RFA heute zu einem der schnellsten Analysenverfahren geworden und wird in fast allen analytischen Aufgabenbereichen der Forschung und besonders der Produktionsüberwachung eingesetzt. Die Hauptaufgabe der Forschung auf dem Gebiet der RFA richtet sich heute auf Fragen der Probenvorbereitung. Da es kaum ein Teilgebiet der Analytik gibt, in dem die Röntgenfluoreszenzanalyse nicht eingesetzt werden kann, ergeben sich überall andere Analysenmaterialien, die als Proben für die RFA in Frage kommen. Präparate, die mit einem RF-Gerät gemessen werden sollen, müssen allerdings einige Bedingungen erfüllen. Die zu bestrahlenden Präparate müssen homogen und ihre Oberfläche einheitlich sein. Diese Bedingungen lassen sich bei einigen Analysenmaterialien verhältnismäßig leicht erfüllen wie z.B. bei Stählen, Legierungen und Gläsern.

Besteht aber die Aufgabe, pulverförmiges Gut, flüssige Stoffe oder sehr inhomogenes Material, wie z.B. Gesteine zu analysieren, ist eine aufwendige Probenvorbereitung erforderlich. Dazu werden in der Literatur zahlreiche Techniken beschrieben, die zur Herstellung eines meßfertigen Präparates führen. Eine weitere Schwierigkeit beim Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse besteht in der Eichung des Verfahrens. Der Zusammenhang zwischen gemessener Intensität und der Konzentration eines bestimmten Elementes in der Probe ist selten linear und oft schwer zu ermitteln. Dringt die anregende Röntgenstrahlung in eine Probe aus mehreren Elementen ein, so wird sie in ihrer Intensität mit zunehmender Eindringtiefe geschwächt. Das Gleiche geschieht mit der emittierten Sekundärstrahlung auf dem Weg vom aussendenden Atom zur Oberfläche des Präparates. Der Grad dieser Schwächung ist einmal vom Schwächungskoeffizienten der Elemente der Probe und zum anderen von der Dicke der Probe abhängig. Die Massenschwächungskoeffizienten sind zwar für jedes Element bekannt, dennoch gelingt die Durchführung einer mathematischen Korrektur der Meßergebnisse nur in einfachsten Fällen. In der Praxis der RFA ist man deswegen auf eine experimentelle Ermittlung des Zusammenhanges zwischen Intensität und Konzentration angewiesen. Dazu kann mit Standardproben eine Eichkurve aufgestellt werden. Die Standardproben müssen in ihrer äußeren Beschaffenheit und in ihrer Zusammensetzung den Analysenproben weitgehend entsprechen (64, 66, 82). Weichen die Analysenproben in ihrer Zusammensetzung von den verwandten Standardproben ab, so können in Grenzen mathematische Korrekturen angebracht werden. Auch diese Korrekturen setzen Meßdaten zur Ermittlung von Apparatekonstanten voraus.

Sind in einem analytischen Laboratorium Serien an ähnlichen und immer wiederkehrenden Analysenmaterialien mit der RFA zu bearbeiten, so erfordert die Anbringung einer rechnerischen Korrektur des Analysenergebnisses je Analyse durch den Einsatz von Computern keinen hohen Zeitaufwand. Sind allerdings stets wechselnde analytische Aufgaben zu lösen, so muß für jede neue Analysensubstanz ein eigenes empirisches Auswerte- und rechnerisches Korrekturverfahren erst ermittelt werden. In diesem Falle verliert der Vorteil der kurzen Analysenzeiten mit der RFA seinen

Nutzen. Um die Vorteile der RFA also auch für wechselndes Analysenmaterial nutzen zu können, sind Präparate ideal, die frei von Matrixeffekten sind. Solche Proben sind auf zwei Wegen zugänglich:

I. Erniedrigung der Schichtdicke der Probe

II. Verdünnung der Elemente der Probe

I. Geringe Schichtdicken

Untersucht man die Intensität der Sekundärstrahlung in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Probe, so ergibt sich ein Zusammenhang, der in Abbildung 2 graphisch dargestellt ist.

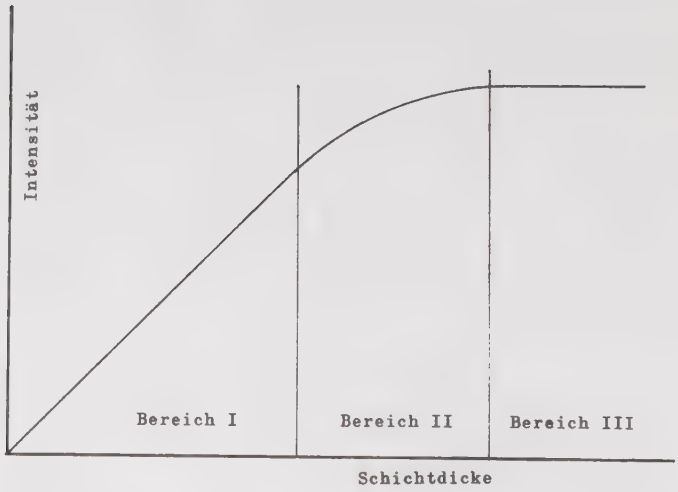



Abbildung 2: Intensität der Sekundärstrahlung in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Der Kurvenverlauf zeigt drei zu unterscheidende Bereiche:

Bereich I: Schichtdicke und Intensität sind linear voneinander abhängig.

Bereich II: Die Abhängigkeit von Schichtdicke und Intensität ist nicht mehr linear.

Bereich III: Bei Schichtdickenänderung ergibt sich keine Veränderung der Strahlungsintensität mehr. Die Schichtdicke ist größer als die Eindringtiefe der anregenden Strahlung.

Zur Verdeutlichung der Größenordnung der angegebenen Schichtdickenbereiche können die folgenden Richtwerte dienen:

Bereich I: Schichtdicke ca. 0 bis $10^{-4}$ mm

Bereich II: Schichtdicke ca. $10^{-4}$ bis $10^{-2}$ mm

Bereich III: Schichtdicke über $10^{-2}$ mm

Die meisten RF -Analysenverfahren verwenden Proben mit Schichtdicken des Bereiches III und zeigen deshalb die erwähnten Schwierigkeiten bei der Eichung. In der Literatur wird nur wenig über Verfahren berichtet, die Proben geringer Schichtdicke verwenden. Einmal wird der Bereich der dünnen Schicht in einer großen Anzahl von Arbeiten nicht zur quantitativen Analyse, sondern umgekehrt zur Schichtdickebestimmung verwandt. (72 - 79). Dünnschichtverfahren, die analytischen Aufgaben dienen, werden nach der Art der Präparierung der dünnen Schicht in vier Gruppen unterteilt:

1. Herstellung der dünnen Schicht durch Abfiltrieren von Niederschlägen

2. Herstellung der dünnen Schicht durch Aufbringen von Analysenlösungen auf Filterpapiere

3. Herstellung der dünnen Schicht auf Mylarfolie

4. Herstellung der dünnen Schicht auf metallischen Unterlagen

1. Die Herstellung von dünnen Schichten durch Abfiltrieren fein verteilter Niederschläge (12 - 16, 18 - 22,9) dient hauptsächlich zur Spurenbestimmung nach einem naßchemischen Trennungsvorgang (12 - 14, 19 - 21). Dabei werden die unterschiedlichsten Fällungsmittel angewandt. Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid und Rhodanid in Mikrogrammengen werden als Silbersalze gefällt und auf einem Milliporefilter gesammelt (15, 16, 18). Cu, Fe, Mn und Zn in Spuren werden als Sulfide gefällt und als dünne Niederschlagschicht auf einem Filterpapier gemessen (20). Geringe Mengen Wolfram werden als Wolframsäure abfiltriert (21). Der Urangehalt der Luft wird von Filtern als Feststoffanteil zurückgehalten und direkt auf dieser Unterlage bestimmt (22). Auf gleiche Weise werden auch die Elemente Ti, Fe, Zn und Mn in der Luft analysiert (9). Bei der Herstellung dünner Schichten durch Abfiltrieren ist die quantitative Überführung des Niederschlags auf ein Filter problematisch. In einigen Arbeiten wird trotzdem eine quantitative Niederschlagsbildung angenommen. (13, 15, 15, 19 - 22). Hier wird dann eine absolute Intensitätsmessung durchgeführt. Bei anderen Verfahren wird mit einem Element als Bezugsstandard gearbeitet, der mit dem Fällungsmittel ebenso wie die zu analysierenden Elemente einen Niederschlag bildet (12, 13, 18).

2. Bei der Herstellung dünner Schichten durch Aufbringen von Analysenlösungen auf Filterpapieren (1 - 8, 10, 11, 23 - 28) kann zwischen verschiedenen Präparationsmethoden unterschieden werden. Einmal wird so verfahren, daß eine Analysenlösung auf Filterpapier getropft und nach Trocknung gemessen wird (1, 2, 5 - 8). Diese Variante dient zur Bestimmung von U, Cu, Ni, Co, Fe, Mn in Spuren nach Anreicherung durch

Extraktion (1). Für medizinisch/analytische Aufgaben werden so P, Fe, Ca, K, Cl und S bestimmt ( 5 - 7 ).

Eine andere Arbeitsweise ist das Tränken von Papieren mit Analysenlösungen (3, 4, 10, 11, 23 - 28) zur Bestimmung hoher Gehalte von Pt, Pd, Rh und Ir (3), zur Analyse von Zn nach Extraktion mit $CHCl_3$ nach der Additionsmethode (10) oder zur Spurenbestimmung von U in Zr mit Y als innerem Standard (11). Schließlich wird durch Verwendung von Ionenaustauscherpapieren eine vorhergehende Trennung und Anreicherung der zu bestimmenden Elemente auf der Probe erzielt (23 - 28). Solche Papiere werden zur Bestimmung zahlreicher Elemente verwandt: Sc (0,05 % - 0,5 %) mit La als innerem Standard (23), Au mit selektivem Ionenaustauscher (25), Os und Ru - Spuren in Fe, Ni oder Cu (26) und Spuren von Au und Ag in Kupfer (28).

3. Dünne Schichten auf Mylarfolien werden hergestellt durch Eindampfen von Lösungen (31, 36), durch Aufdampfen von Metallschichten (29, 30, 33) und durch Aufstreuen geringer Feststoffmengen (32).

4. Bedeutsamer als Mylarfolie ist die Verwendung von Metallen als Unterlage für dünne Schichten (34, 37). Die Bestimmung der Elemente Ti, Ca, Pb, Zn, Fe und Sb in Farben gelingt durch Auftragen dünner Farbschichten auf Aluminium - Ronden (34). Die Elemente Ba, Zn, P, S und Cl in Öl werden analysiert, indem das zu untersuchende Öl auf einer Stahlronde eingedampft und verbrannt wird (37).

In allen unter den Punkten 1 bis 4 aufgeführten Arbeiten wird vorausgesetzt, daß die dünne Schicht den gradlinigen Bereich (Bereich I, Abbildung 2) nicht überschreitet. Immer aber sind schlechtere Analysenfehler zu beobachten als bei der RFA an Proben mit dicken Schichten (Bereich III, Abbildung 2). Das liegt einmal an den geringeren Intensitäten, die man bei der Messung dünner Schichten erhält. Zum anderen bereitet die Präparierung der dünnen und möglichst homogenen Elementschicht große Schwierigkeiten. In den hier angeführten Arbeiten ist keine Präparationsmethode beschrieben, die für beliebige Elementgemische eine

homogene dünne Schicht und damit hohe Genauigkeit ergibt.

II. Hohe Verdünnung der Probenelemente

Verdünnt man die zu analysierenden Elemente mit einem geeigneten Mittel, so nimmt die gegenseitige Beeinflussung der Atome, die durch Absorptionseffekte der Röntgenstrahlung entsteht, mit sinkender Konzentration ab. F. Claisse (62) schlug deshalb 1956 zum ersten Mal die Auflösung der Analysensubstanz in Boraxschmelzen vor. Durch Gießen dieser Schmelzen in geeignete Formen entstehen für die RFA verwendbare homogene Proben ( 38 - 61). Durch Zusatz eines schweren Elementes zur Schmelze kann eine weitere Verminderung der Absorptionseffekte erreicht werden (82). Die Herstellung einer möglichst homogenen Boraxschmelze gilt als wichtigste Voraussetzung für diese Analysenverfahren (38, 39, 47). Nach dem Aufschluß muß dann eine Tablette hergestellt werden, die mechanisch stabil und in Oberfläche und Form reproduzierbar ist. Dazu werden in der Literatur die unterschiedlichsten Gießverfahren beschrieben.

Die flüssige Schmelze kann in einen Metallring, der auf einer ebenen Unterlage liegt, gegossen werden (40, 41, 44, 62). Dazu wird meist eine Aluminiumplatte mit einem Stahlring verwandt, die auf einer Heizplatte oder mit einem Brenner vorgewärmt wird. Als weitere Präparationsmethode für Boraxtabletten wird über die Verwendung von Graphitschälchen oder -platten als Gießform berichtet (43, 45, 48, 55, 56, 57, 60). Auf Metallscheiben gegossene Schmelzen, die einschließlich der metallischen Unterlage zur Messung gelangen, zeigen hohe Stabilität und einfache Präparationstechnik (52, 53). In der vorliegenden Arbeit wird dagegen eine Methode der Probenherstellung gewählt, über die in der Literatur erst kürzlich berichtet worden ist (49 - 51, 61). Dabei wird eine homogenisierte Boraxschmelze in eine geeignete Form aus einer Platin/Gold Legierung (95/5) gegossen, aus der man nach dem Abkühlen eine mechanisch stabile und reproduzierbare Tablette erhält.

Das RF-Analysenverfahren mit Boraxtabletten wird zur Bestimmung der verschiedenartigsten Analysensubstanzen herangezogen. Im Vordergrund steht dabei die Bestimmung oxidischer Materialien wegen ihrer guten Aufschließbarkeit in Borax. Dazu gehören als

Beispiel Gesteine (39, 38, 45, 54, 55, 56, 58, 61) und Schlacken (42, 49). Aber auch Substanzen, die in Borax nicht sehr gut aufzuschließen sind, werden nach dieser Methode bestimmt. Ferrolegierungen z.B. werden in der Schmelze in Lösung gebracht, indem entweder ein Oxidationsmittel zugesetzt wird (40, 50, 53) oder die Legierung zunächst in einem wässerigen Lösungsmittel gelöst und eingedampft wird (82). In den meisten Verfahren wird darauf geachtet, daß die Verdünnung der Elemente in der Tablette so groß ist, daß bei der Messung keine Matrixeffekte berücksichtigt werden müssen (82, 39, 40, 49, 50). Um das zu erreichen, wird in zahlreichen Arbeiten der Zusatz eines schweren Elements zur Schmelze vorgeschlagen.(40, 42, 54, 62).

Die beiden geschilderten RF-Analysenverfahren mit dünnen Schichten und Boraxtabletten bieten bei Einhaltung weniger Bedingungen einfache Probenpräparation und problemlose Auswertbarkeit. Dünne Schichten und hohe Verdünnung in Boraxschmelzen geben damit die Möglichkeit, beliebige und wechselnd auftretende Analysenmaterialien durch Röntgenfluoreszenz quantitativ zu bestimmen.

## Aufgabenstellung

Das Ziel der Untersuchungen dieser Arbeit soll die Bestimmung wechselnder und beliebig zusammengesetzter Elementgemische mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse sein. Dazu müssen Präparationstechniken entwickelt werden, durch deren Anwendung aus dem Analysenmaterial Proben hergestellt werden, die frei von Matrixeffekten sind. Daß sich hierfür Präparate mit dünnen Schichten besonders gut eignen, wurde vorher schon diskutiert. In dieser Arbeit wird eine Präparationsmethode für dünne Schichten verwendet, die auf eine Beobachtung von S. Gjavotchanoff (84) zurückgeht und die von mir im Rahmen meiner Diplomarbeit (86) in ersten Versuchen erfolgreich angewendet wurde. Die dünne Schicht entsteht dabei durch Auftropfen einer Lösung eines Elementgemisches auf eine boraxbeschichtete Platinronde. Auf dieser Unterlage breitet sich die Lösung homogen aus. Schon in der erwähnten Arbeit wird die analytische Auswertung dieser Erscheinung vorgeschlagen. Hier soll nun versucht werden,

durch Auftropfen von Analysenlösungen auf boraxbeschichtete Platinronden Präparate herzustellen, die die geforderte Bedingung nach Eliminierung der Matrixeffekte erfüllen und gute Reproduzierbarkeit zeigen. Durch weitere Untersuchung dieser Technik soll ein leistungsfähiges Analysenverfahren entwickelt werden, das den Vorteil universeller Anwendbarkeit in der Analytik mit hoher Genauigkeit verbindet.

Da aber von vorneherein von diesem Verfahren nicht erwartet werden kann, daß alle anfallenden analytischen Aufgaben zu lösen sind, wird in dieser Arbeit als zweite Präparationsmethode die hohe Verdünnung in Boraxschmelzen untersucht. Da dieses zusätzliche Verfahren neben der Erweiterung der analytischen Anwendungsmöglichkeiten außerdem noch als Maßstab der Leistungsfähigkeit des neuen Dünnschichtverfahrens dienen soll, wird auf eine bekannte in der Literatur häufig beschriebene Präparationstechnik zur Herstellung von Boraxschmelztabletten zurückgegriffen. Damit stehen zwei Methoden zur Präparierung von Proben, die für die RFA geeignet und frei von Matrixeffekten sind, zur Verfügung. Die Untersuchungen dieser Arbeit werden für beide Analysenverfahren parallel durchgeführt, um bei allen Meßreihen durch vergleichende Betrachtung der Ergebnisse die Vor- und Nachteile der beiden Präparationsmethoden beurteilen zu können. Die Experimente und Überlegungen zu Untergrundmessungen, Eichverfahren, Linearität und Analysenfehler dienen der Aufgabe, eine hohe Analysengenauigkeit zu erzielen. Außerdem sollen beide Präparationstechniken für ihre Anwendung in verschiedenen analytischen Aufgabenbereichen gegeneinander abgewogen werden, um jedes Verfahren optimal einsetzen zu können. Die Durchführung von Eichmessungen für zahlreiche Elementgemische und die Analyse von verschiedenartigsten Materialien sollen beweisen, daß die untersuchten Präparatenformen einfache Auswertbarkeit bei wechselnden analytischen Aufgaben und hohe Genauigkeit miteinander vereinen.

## 1. Das Prinzip der Arbeitsweise

Die Arbeitstechnik zur Herstellung der beiden verwendeten Präparatenformen wird im folgenden Teil der Arbeit beschrieben.

### 1.1 Die Präparierung dünner Schichten

a) Auftropfvariante

Eine Platinronde mit glatter Oberfläche (Abbildung 3) wird mit einer dünnen Schicht einer Boraxschmelze versehen.

Abbildung 3: Platinronde mit Schmelzschicht

Dazu wird auf einem Tondreieck eine Platinronde mit dem Brenner zur hellen Rotglut erhitzt (Abbildung 4).

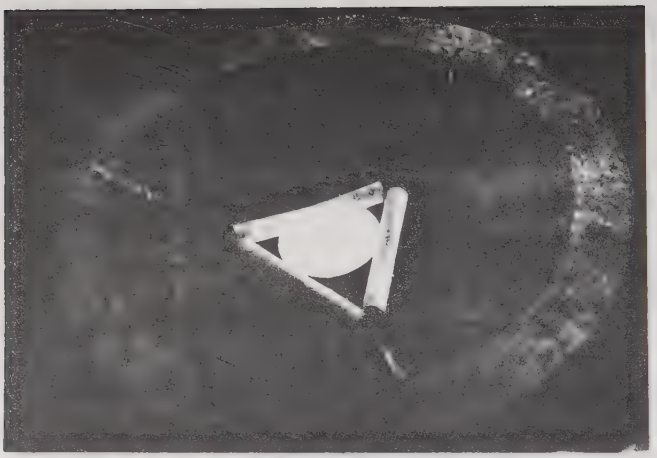


Abbildung 4: Auf Rotglut erhitzte Platinronde

Mit einer Pinzette wird auf die glühende Ronde ein ca. 5 mg schweres Stück einer Boraxschmelze genau in die Mitte gelegt. Es schmilzt in der Hitze sofort kreisförmig bis zu einem Durchmesser von ca. 1,5 - 2 cm aus. Die Boraxschichtdicke beträgt nach dem Aufschmelzen etwa $10^{-3}$ mm. (Abbildung 5 - 7)

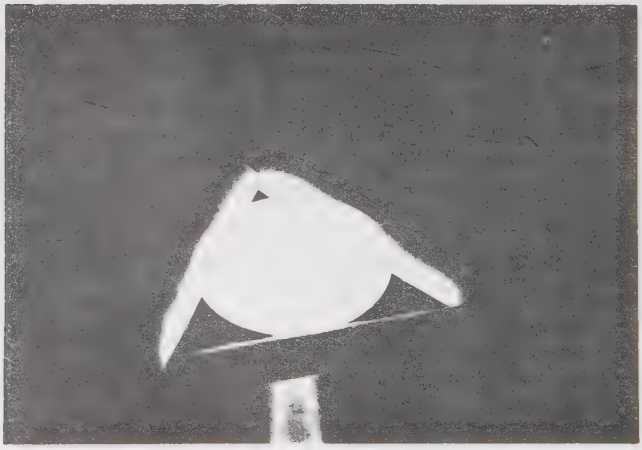


Abbildung 5

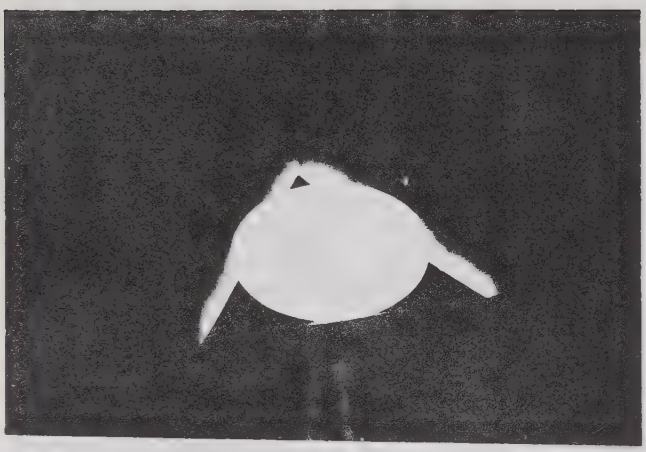


Abbildung 6

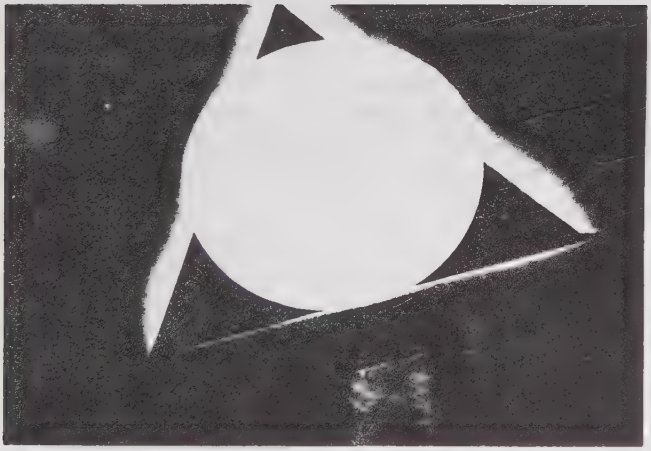


Abbildung 7

Abbildung 5 - 7: Aufschmelzen der Boraxschicht auf die Platinronde

Als Unterlage für die später aufzubringende dünne Schicht der zu analysierenden Elemente wird also ein Metall mit hoher Ordnungszahl, hier Platin, mit einem hauchdünnen Überzug leichter Elemente - Bor und Sauerstoff - benutzt. Die so beschichteten Platinunterlagen sind leicht zu handhaben und zeigen ein günstiges Verhalten bei der Untergrundmessung. Die Boraxschicht selbst hat wegen ihrer geringen Schichtdicke keinen Einfluß auf die Messung der Fluoreszenzstrahlung. Auf die so vorbereitete Unterlage wird die dünne Schicht der zu bestimmenden Elemente durch Auftropfen einer Analysenlösung aufgebracht. Mit einer Mikropipette werden ca. 20 $\mu$l der Lösung aufgetropft. Würde eine Analysenlösung direkt auf Platin oder andere Materialien getropft, so würde sich der Lösungstropfen bedingt durch die Oberflächenspannung in der Mitte der Unterlage zusammenziehen und nicht ausbreiten. Auf der Boraxschicht dagegen läuft der Tropfen sofort bis zum Rand aus und verteilt sich gleichmäßig. Die so entstandene dünne Schicht weist eine errechnete Schichtdicke von $\leq 10^{-4}$ mm auf. Nur bei wenigen Elementgemischen zeigt sich, daß keine homogene Elementschicht auf der Ronde erzeugt werden kann. Als einzige Bedingung für die Analysenlösung muß ein pH-Wert von größer als 6 gefordert werden, um eine gleichmäßige Ausbreitung erzielen zu können. Um das zu erreichen, werden im Verlaufe der Arbeit praktikable Möglichkeiten vorgeschlagen. Da das Abmessen der Auftropfmenge im Bereich von Mikrolitern nicht genau erfolgen kann und die Ausbreitung des Tropfens auf der Ronde nicht mit ausreichender Reproduzierbarkeit erfolgt, erweist sich die Verwendung eines inneren Standards als notwendig. Dazu kann ein beliebiges Element verwandt werden, das einerseits in der Analyse nicht vorhanden ist und andererseits bei der Messung gute Intensitäten ergibt. Dieses Element verteilt sich auf der Ronde mit den zu analysierenden Elementen und gleich somit Fehler durch ungenaues Abmessen der Auftropfmenge und nicht reproduzierbares Ausbreitungsverhalten aus. Bei der Auswertung wird dann nicht die Impulszahl, sondern das Impulsverhältnis des zu analysierenden Elementes zum Bezugsstandard gegen den Gehalt geeicht.
Nach dem Auftropfvorgang muß die Ronde getrocknet werden und zeigt dann ein gleichmäßiges Aussehen ohne Inhomogenitäten der Farbe und Oberfläche. Abbildung 8 zeigt eine so vorbereitete Ronde.

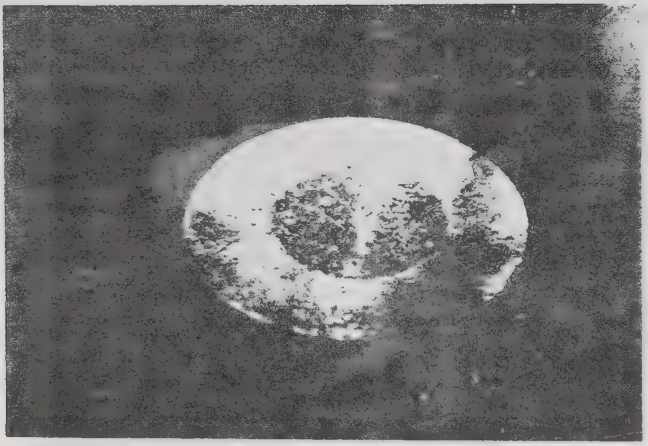


Abbildung 8: Zur Messung optimal vorbereitete Ronde

Die Präparatenform des Dünnschichtverfahrens kann also wie folgt beschrieben werden:
Eine Platinronde mit 31 mm Durchmesser und einer $10^{-3}$mm dicken Boraxschicht, auf die die zu analysierenden Elemente in einer Schicht von $10^{-4}$mm Dicke und 1,5 - 2,0 cm Durchmesser durch Auftropfen aufgetragen werden.

b) Aufschmelzvariante

Die bisher geschilderte Probenvorbereitungsmethode für dünne Schichten geht von Analysenlösungen aus, die aufgetropft werden. Bei Analysenmaterialien, die in wässerigen und insbesondere alkalischen Lösungen nicht löslich sind, bietet sich eine Variation des geschilderten Verfahrens mit dünnen Schichten an. Manche dieser schwerlöslichen Substanzen sind in Boraxschmelzen aufschließbar. In solchen Fällen kann eine homogene Schmelze direkt auf die Platinronde aufgeschmolzen werden. Dazu wird genauso vorgegangen wie beim Auftragen der Schmelzschicht zum Auftropfen einer Lösung.

Die Dicke der Schmelzschicht auf der Ronde beträgt hier ca. $10^{-3}$ mm und liegt damit außerhalb des Bereiches, der für dünne Schichten definiert ist. Da aber die zu analysierenden Elemente außerdem in der Boraxschmelzmasse stark verdünnt vorliegen, sind auch bei dieser Präparationsvariante keine Matrixeffekte zu beobachten. Der Arbeitsgang der Probenpräparation vereinfacht sich damit auf den Aufschmelzvorgang. Dafür muß intensiver, als beim Lösen von Substanzen in wässerigen Lösungsmitteln, auf die Homogenisierung der Schmelze geachtet werden.
Die Verwendung eines Elementes als innerer Standard ist auch hier erforderlich, da das Abmessen der 5 mg an Schmelzsubstanz ähnlich ungenau erfolgt wie das Pipettieren der µl-Mengen an Lösung und das Aufschmelzen der Boraxschicht schlechte Reproduzierbarkeit zeigt. Das als innerer Standard eingesetzte Element muß hier mit der Analysensubstanz in die Schmelze eingewogen werden. Die Messung und Auswertung dieser Variation des Verfahrens unterscheiden sich nicht vom Auftropfverfahren.

## 1.2 Die Herstellung von Boraxtabletten

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Proben ohne Matrixeffekte für die Röntgenfluoreszenzanalyse verwendet das Prinzip der hohen Verdünnung. Das in dieser Arbeit angewandte Verfahren ist nicht neu, sondern läßt sich in der Literatur in zahlreichen Variationen auffinden.
Analysensubstanzen, die in Boraxschmelzen gut aufschließbar sind, können bevorzugt mit dieser Methode bestimmt werden. Am Anfang der Probenpräparation steht die Erzeugung einer homogenen Boraxschmelze der Substanz in einer geeigneten Konzentration. Bleibt die Verdünnung der aufgeschmolzenen Stoffe genügend hoch, kann auch hier ein gradliniger Zusammenhang zwischen Intensität der Sekundärstrahlung und Konzentration des Elementes in der Probe beobachtet werden.
In einem Platintiegel werden 200 bis 500 mg einer zu analysierenden Substanz in ca. 8 - 10 g Borax, etwas Lithiumfluorid als Flußmittel und Bariumperoxid als die Röntgenstrahlung stark absorbierende Verbindung und als Oxidationsmittel zu einer glasklaren, homogenen und blasenfreien Schmelze aufgeschlossen.
Die flüssige

Schmelzsubstanz wird in eine Platin/Gold-Form, die auf ca. 300 Grad C vorgewärmt ist, in einem Zug gegossen und zum Abkühlen auf eine Asbestunterlage gestellt (40). Nach dem Abkühlen kann die fertige Probe der Form entnommen werden. Die Platin/Gold-Form ist so dimensioniert, daß die entstehenden Tabletten in Probenhalterungen mit 32 mm Durchmesser passen und eine Dicke von ca. 5 mm aufweisen. Den Aufschmelzvorgang und das Gießen der Probe zeigen die Abbildungen 9 - 11.

Abbildung 9: Aufschließen der Analysensubstanz

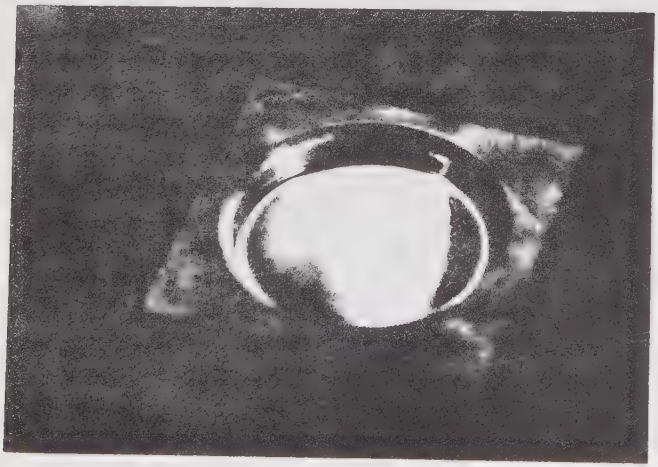


Abbildung 10: Platin/Gold-Schälchen

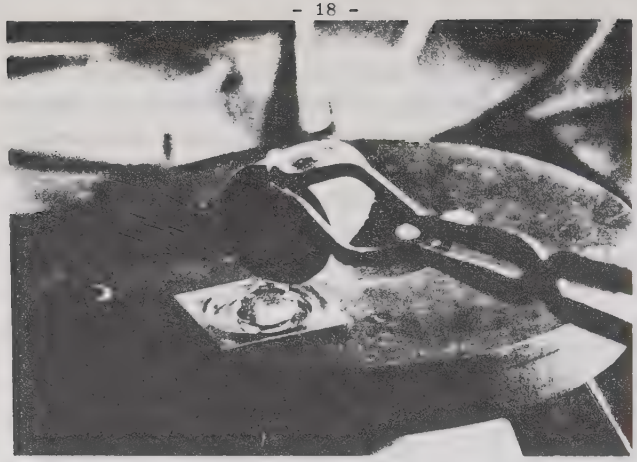


Abbildung 11: Gießen der Boraxtablette

Die Schmelzsubstanz kann in ihrer Art und Zusammensetzung variiert werden. Einzige Bedingung ist das Entstehen einer homogenen, rückstandsfreien und damit glasklaren Schmelze, die beim Abkühlen in der Form nicht kristallisiert.
Sind die Voraussetzungen erfüllt, bildet sich eine Tablette, die so gleichmäßig und auch reproduzierbar herzustellen ist, daß auf die Verwendung eines inneren Standards verzichtet werden kann. Hier kann also die gemessene Impulsrate direkt gegen die Konzentration eines Elementes geeicht werden. Abbildung 12 zeigt eine Boraxtablette, die alle erwähnten Anforderungen erfüllt.

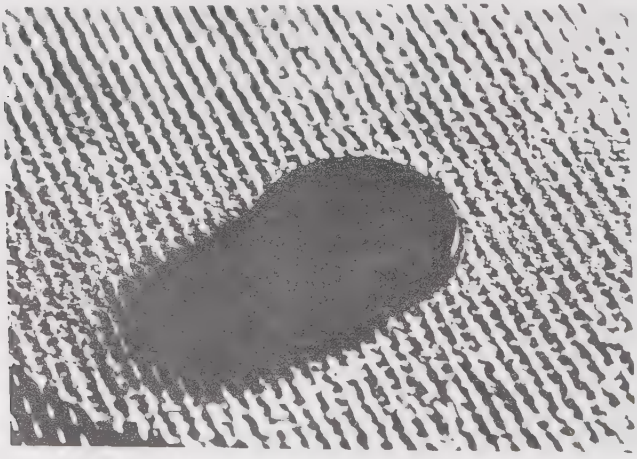


Abbildung 12: Zur Messung fertige Boraxtablette

## 2. Der Untergrund

Wird eine Probe mit einem RF-Gerät gemessen, so erhält man die Summe aus der nutzbaren Strahlung einer Fluoreszenzlinie und einer Untergrundintensität. Nicht die ermittelte Bruttoimpulszahl allein, sondern das Verhältnis von nutzbarer Intensität zum Untergrund gibt Auskunft über Empfindlichkeit und Genauigkeit einer Analyse mit Röntgenfluoreszenz. Aus diesem Grunde ist für die beiden verwendeten Präparatenformen Platinronde und Boraxtablette eine genaue Untergrundbestimmung wichtig.

Der Untergrund einer Probe setzt sich zusammen aus der Streustrahlung am Probenmaterial und der Intensität von Ausläufern der Fluoreszenzlinien anderer in der Probe vorhandener Elemente. Die Fluoreszenzstrahlung spielt nur dann eine Rolle, wenn die Probengrundsubstanz aus Elementen besteht, die für die Röntgenfluoreszenz erfaßtbar sind, d.h. aus Elementen mit einer Ordnungszahl, die größer als 12 ist. Bei einer Matrix aus leichten Elementen entfällt der Einfluß der Fluoreszenzstrahlung, dafür tritt die Streustrahlung in verstärktem Maße auf. Die Platinronde als Material des Untergrundes zeigt das für schwere Elemente typische Verhalten: Geringe Streustrahlung, aber zahlreiche Fluoreszenzlinien des Platins. Die Boraxmatrix der Tablette besteht nur aus leichten Elementen und zeigt deshalb vorwiegend eine intensive Streustrahlung. Lediglich die Zugabe von Barium als schwerem Element bewirkt ein Auftreten von Linien im Untergrundspektrum, die allerdings in analytisch nicht interessanten Bereichen liegen.
Zur Durchführung einer Untergrundmessung haben sich zwei Methoden bewährt. Einmal kann die Messung rechts und links von der Linie an der Analysenprobe durchgeführt werden. Zum anderen kann eine Untergrundmessung mit einer Nullprobe direkt auf der Linie erfolgen. Eine Nullprobe entspricht in Zusammensetzung und Form der Analysenprobe, enthält aber im Gegensatz zu dieser keine zu analysierenden Elemente. Beim Verfahren mit dünnen Schichten eignet sich hierzu eine mit Borax beschichtete Platinronde. Als Nullprobe beim Boraxtablettenverfahren wird eine Probe nur aus Aufschlußmittel be-

stehend gegossen. Die Untergrundmessung mit Nullproben erfolgt durch Messung unter gleichen Bedingungen wie bei der Analyse auf der Linie des Elementes, dessen Untergrund bestimmt werden soll.

Die Messung rechts und links von der Analysenlinie ist zwar aufwendiger als die Untergrundbestimmung mit Nullproben, eliminiert dafür aber systematische Fehler. Die Verwendung von Nullproben hat den Vorteil des geringen Zeitaufwandes und eignet sich deshalb besonders für Verfahren, die ein Auftreten von systematischen Fehlern nicht erwarten lassen.

Als erste Messung zur Ermittlung des vorliegenden Untergrundverlaufes für eine Probenart bietet sich immer das graphische Registrieren eines Gesamtspektrums der Nullprobe in dem für Analysen eingesetzten Wellenlängenbereich an. Diese Untergrundspektren wurden mit Platin-Nullproben und Borax-Nulltabletten aufgenommen. Abbildung 13 a und b zeigen die Untergrundspektren für beide Verfahren im Vergleich.

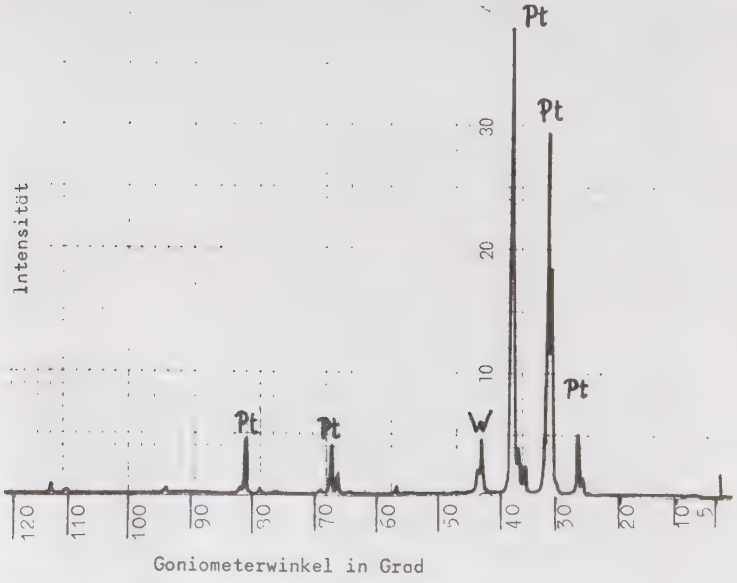



Abbildung 13 a: Untergrundspektrum der Borax-Nullprobe

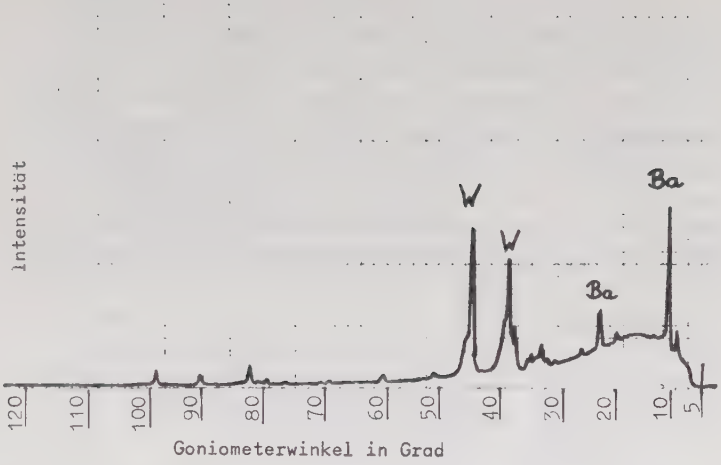



Abbildung 13 b: Untergrundspektrum der Platin-Nullprobe

Beide Spektren wurden unter den gleichen Meßbdingungen (Wolfram-Röhre, 60 KV/40mA, LiF - Analysatorkristall, Durchfluß- und Szintillationszähler hintereinander geschaltet) im 2 θ-Winkel Bereich von $5^{o}$ bis $120^{o}$ aufgenommen.

Das Spektrum der Platin-Nullprobe ist charakterisiert durch zahlreiche Linien des Platins und durch die Wolfram-Linien der anregenden Strahlung. Die Streustrahlung ist demgegenüber gering. Die Borax-Nullprobe zeigt bis auf die $K_{\alpha}$-Linie des Bariums und die Wolfram-Linien keine Spektrallinien, dafür aber im Bereich schwerer Elemente eine vielfache höhere Streustrahlung als die Platin-Unterlage. Zu leichten Elementen hin wird die Streustrahlung dagegen im Vergleich zur Platin-Unterlage wieder geringer.

## 2.1 Matrixeinflüsse auf den Untergrund

### a) Dünne Schichten

Bei einer Analyse mit dem geschilderten Dünnschichtverfahren

wird eine Boraxschicht aufgeschmolzen und anschließend ein Tropfen mit einem Elementgemisch aufgebracht. Der Untergrund wird also bei einer so vorbereiteten Probe nicht nur von Platinunterlage und Boraxschicht bestimmt, sondern auch von der Streustrahlung aller übrigen im Gemisch vorhandenen Elemente. Da diese Elemente aber in einer dünnen Schicht vorliegen, muß dieser Einfluß vernachlässigbar klein sein. Das sollte experimentell überprüft werden. Nicht berücksichtigt werden sollte in diesem Fall der mögliche Einfluß, den die anderen Matrixelemente durch Linienüberlagerungen ausüben. Dieser Effekt ist selbstverständlich auch bei geringen Schichtdicken vorhanden. Bei der Auswahl der Elemente für diese Messung wurde deshalb auch darauf geachtet, daß keine Linienüberlagerungen auftreten.

Durchführung der Messung:
Ein Elementgemisch bestehend aus Fe, Cu, W, Co, Mn, Cr, Mo und Ni wurde in vier verschiedenen Konzentrationen angesetzt. Diese Lösungen wurden auf beschichtete Platinronden getropft, wobei das Element, dessen Untergrund-Impulszahl gemessen werden sollte, im Gemisch fehlte. Anschließend wurde unter gleichen Meßbedingungen der Untergrund an einer Nullprobe ermittelt.

In Tabelle 1 sind die gemessenen Untergrundimpulszahlen für Proben mit Begleitelementen und die Nullprobe gegenübergestellt.

Wie erwartet, zeigen die Untergrundmessungen von Nullproben im Vergleich zu mit verschiedenen Elementen beschichteten Ronden keine Unterschiede in den gemessenen Impulszahlen, die außerhalb der Meßgenauigkeit des Gerätes liegen. Das bedeutet für die Anwendung dieser Analysenmethode, daß die Untergrundbestimmung mit einer boraxbeschichteten Platinronde, d.h. einer Nullprobe genügend exakt ist.

Eine weitere Vereinfachung der Untergrundmessung wäre erreicht, wenn auch die unbeschichtete Platinronde als Nullprobe verwandt werden könnte. Eine Meßreihe sollte über diese Frage Auskunft geben.

Tabelle 1: Einfluß einer unterschiedlichen Matrix auf den Untergrund beschichteter Platinronden (Elementgemische ohne Linienüberlagerungen)

(Meßzeit 40 s ; einfache Messung je Impulszahl)

1. Element, auf dessen Linie der Untergrund gemessen wurde
2. Konzentration der aufgetropften Lösung der Matrixelemente in mg/100 ml (10 µ l Auftropfmenge)
5. Untergrundimpulszahl
3. Untergrundimpulszahl der Nullprobe
4. Untergrundimpulszahl bei Anwesenheit aller übrigen Elemente
6. Absolute Abweichung der Untergrundimpulszahlen voneinander

| | | 5 | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 6 |
| Eisen | 750 | 47400 | 47500 | + 100 |
| | 500 | 51700 | 50500 | + 1200 |
| | 250 | 50800 | 49800 | - 1000 |
| | 100 | 51000 | 51700 | + 700 |
| Kupfer | 750 | 15600 | 15500 | - 100 |
| | 500 | 16200 | 16200 | 0 |
| | 250 | 15900 | 16200 | + 300 |
| | 100 | 16600 | 16100 | - 500 |
| Wolfram | 750 | 18300 | 18300 | 0 |
| | 500 | 18600 | 18800 | + 200 |
| | 250 | 17600 | 17300 | - 300 |
| | 100 | 17900 | 17800 | - 100 |
| Kobalt | 750 | 2530 | 2400 | - 130 |
| | 500 | 2480 | 2390 | - 90 |
| | 250 | 2460 | 2380 | - 120 |
| | 100 | 2560 | 2590 | + 30 |
| Mangan | 750 | 966 | 1000 | + 34 |
| | 500 | 967 | 922 | - 45 |
| | 250 | 963 | 968 | + 5 |
| | 100 | 816 | 850 | + 34 |
| Chrom | 750 | 15500 | 16000 | + 500 |
| | 500 | 15500 | 15600 | + 100 |
| | 250 | 15500 | 15300 | - 200 |
| | 100 | 15500 | 15600 | + 100 |

| 1 | 2 | 5 | | 6 |
|---|---|---|---|---|
| | | 3 | 4 | |
| Molybdän | 750 | 29100 | 28800 | - 300 |
| | 500 | 28400 | 28700 | + 300 |
| | 250 | 27500 | 27900 | + 400 |
| | 100 | 27500 | 27400 | - 100 |
| Nickel | 750 | 9800 | 9900 | + 100 |
| | 500 | 9900 | 10000 | + 100 |
| | 250 | 11500 | 11500 | 0 |
| | 100 | 11000 | 11300 | + 300 |

Durchführung der Messung:

Für die vorhandenen Platinronden wurde eine Untergrundmessung durchgeführt, ohne die Ronden vorher mit Borax zu beschichten. Die gemessenen Impulszahlen wurden in Vergleich gesetzt zum beschichtet ermittelten Untergrund.

Tabelle 2 gibt für jede Platinronde die Impulszahlen des Untergrundes für unbeschichtete, mit 5 mg beschichtete und mit 20 mg beschichtete Proben wieder. Die Untergrundmessung wurde auf den Linien der Elemente W, Ni, Fe, Mn, Cr, Cu, Mo, Co und V durchgeführt.

Tabelle 2: Untergrundmessung beschichteter und unbeschichteter Platinronden im Vergleich
(Messung für die vier verschiedenen Rondentypen)
(40 s Meßzeit; einfache Messung je Impulszahl)

1. Element, auf dessen Linie die Messung durchgeführt wurde
5. Untergrundimpulszahl
2. Ronde - unbeschichtet
3. Ronde mit 5 mg beschichtet
4. Ronde mit 20 mg beschichtet

| 1 | 5 | | |
|---|---|---|---|
| | 2 | 3 | 4 |
| Wolfram | 298000 | 286000 | 282000 |
| | 297000 | 284000 | 282000 |
| | 295000 | 290000 | 282000 |
| | 298000 | 289000 | 282000 |

| 1 | 5 | | |
|---|---|---|---|
| | 2 | 3 | 4 |
| Nickel | 57400 | 52900 | 51000 |
| | 58000 | 54500 | 54000 |
| | 63700 | 61800 | 60100 |
| | 64300 | 61800 | 60400 |
| Eisen | 62800 | 61000 | 60500 |
| | 62000 | 60800 | 60000 |
| | 64600 | 62300 | 61500 |
| | 63700 | 61500 | 60900 |
| Mangan | 5600 | 4600 | 4400 |
| | 5700 | 4500 | 4200 |
| | 5200 | 4400 | 4300 |
| | 4800 | 4500 | 4300 |
| Chrom | 127000 | 123000 | 116000 |
| | 108000 | 103000 | 103000 |
| | 97000 | 97000 | 96000 |
| | 107000 | 106000 | 105000 |
| Molybdän | 145000 | 137000 | 127000 |
| | 146000 | 132000 | 125000 |
| | 142000 | 139000 | 127000 |
| | 142000 | 140000 | 126000 |
| Kupfer | 124000 | 117000 | 115000 |
| | 122000 | 117000 | 115000 |
| | 156000 | 150000 | 149000 |
| | 136000 | 130000 | 125000 |
| Kobalt | 82600 | 75000 | 70000 |
| | 82000 | 73400 | 71000 |
| | 78000 | 70900 | 70000 |
| | 77600 | 70600 | 69800 |
| Vanadin | 12000 | 10700 | 10500 |
| | 11200 | 10200 | 10100 |
| | 10700 | 10450 | 10200 |
| | 10800 | 10330 | 10000 |

Die gemessene Untergrundintensität ist, wie Tabelle 2 zeigt, bei unbeschichteten Ronden höher als bei beschichteten. Die Streustrahlung der Platinronde wird durch die Boraxschmelzschicht geschwächt.

Da die Schmelzschicht sehr dünn ist, spielt die Streustrahlung der 5 mg bzw. 20 mg Borax keine Rolle. Obwohl die Unterschiede zwischen den Messungen beschichteter und unbeschichteter Ronden nicht sehr hoch sind, übersteigen die Differenzen doch deutlich den Meßfehler des Gerätes. Aus diesem Grunde muß eine Untergrundmessung mit einer Platinronde durchgeführt werden, die mit der entsprechenden Menge an Borax beschichtet ist. Als Nullprobe kann also keine unbeschichtete Ronde verwendet werden.

b) Boraxtabletten

Auch beim Boraxtablettenverfahren wird der Untergrund nicht nur von der Streustrahlung des Aufschlußmaterials bestimmt, sondern auch von den anderen in der Tablette mit der Analysensubstanz aufgeschlossenen Elementen. Dies spielt dann besonders eine Rolle, wenn geringe Mengen eines Elementes neben großen Gehalten eines anderen analysiert werden sollen. Auch hier soll die Möglichkeit von Linienüberlagerungen außer acht gelassen werden.
Um diese Effekte zu untersuchen, wurde eine Meßreihe über den Einfluß der Begleitelemente auf den Untergrund durchgeführt. Dabei war zu erwarten, daß die Untergrundimpulszahl bei einer genügend hohen Verdünnung nur von der Boraxmasse und nicht von den Begleitelementen des zu bestimmenden Elementes abhängig ist.

Durchführung der Messung:
Um eine genügend hohe Verdünnung in der Schmelze zu erhalten, auf der anderen Seite aber nicht unter dem analytisch noch zu verwendenden Konzentrationsbereich zu arbeiten, wurden von den Elementen Ni, Cr, Ca, Si, W, Mo, Co, Cu und Zn je 20 mg in die Schmelze gebracht. Das Element, dessen Untergrundimpulszahl gerade gemessen werden sollte, wurde in die entsprechende Tablette nicht eingeschmolzen. Als Aufschlußmittel wurde 10 g Borax und 0,5 g Lithiumfluorid gewählt. Die so erhaltenen Untergrundimpulszahlen werden in Tabelle 3 mit dem Untergrund der Boraxnullproben aufgeführt und gegenübergestellt. Zu erwarten sind kaum unterschiedliche Ergebnisse bei der Impulsmessung, wenn die Voraussetzung der Vernachlässigbarkeit von Matrixeffekten bei

genügend verdünnten Proben zutrifft.

Tabelle 3: Einfluß der Matrixelemente der Probe auf die Untergrundmessung beim Boraxtablettenverfahren

(40 s Meßzeit; zweifache Messung je Impulszahl)

1. Element, auf dessen Linie die Messung durchgeführt wurde
5. Untergrundimpulszahl
2. Nullprobe (Borax, LiF, $BaO_2$)
3. Probe mit je 20 mg aller übrigen Elemente
4. Absolute Abweichung der Impulszahlen voneinander

| 1 | 5 | | 4 |
|---|---|---|---|
| | 2 | 3 | |
| Nickel | 78500 | 77900 | 600 |
| | 78200 | 77200 | 1000 |
| Chrom | 18400 | 19000 | 600 |
| | 18500 | 19100 | 600 |
| Calcium | 7850 | 7750 | 100 |
| | 7820 | 7700 | 120 |
| Silicium | 800 | 820 | 20 |
| | 890 | 870 | 20 |
| Wolfram | 1055000 | 1060000 | 5000 |
| | 1050000 | 1050000 | 0 |
| Molybdän | 605000 | 607000 | 2000 |
| | 599000 | 603000 | 4000 |
| Kobalt | 11500 | 10900 | 600 |
| | 11200 | 10800 | 600 |
| Kupfer | 75800 | 77000 | 1000 |
| | 77100 | 76500 | 600 |
| Zink | 65100 | 65600 | 500 |
| | 66000 | 65700 | 300 |

Die Impulszahlen des Untergrundes gemessen einmal an der Boraxnullprobe und im Vergleich dazu an der Tablette einschließlich

eingeschmolzener Matrixelemente unterscheiden sich, wie Tabelle 3 zeigt, nur innerhalb der Meßgenauigkeit des Gerätes. Zur Untergrundmessung beim Boraxtablettenverfahren kann also eine Nullprobe verwandt werden.

Der Boraxaufschluß, der vor dem Gießen einer Tablette durchgeführt werden muß, benötigt zur besseren Aufschließbarkeit oft ein Oxidationsmittel. Dazu erweisen sich Peroxide als geeignet. Da außerdem der Zusatz eines schweren Elementes in die Tablette als Absorbens für die Röntgenstrahlung vorteilhaft ist, werden die Aufschlüsse größtenteils mit Bariumperoxid als zusätzlichem Aufschlußmittel durchgeführt. Da ein schweres Element das Absorptionsverhalten der Schmelzsubstanz naturgemäß stark beeinflußt, muß der Einfluß von Bariumperoxid als Zusatz zur Schmelze in einer Meßreihe untersucht werden.

Durchführung der Messung:
Es wurden 7 Boraxnullproben mit verschieden hohen Einwaagen an Bariumperoxid hergestellt. In den Tabletten lagen Konzentrationen von 0,100, 150, 200, 250, 300 und 500 mg Barium je 10 g Schmelze vor. Diese Nullproben wurden auf den Linien der Elemente Fe, Cr, Si, Mn, S und Ca gemessen.

Die ermittelten Untergrundimpulszahlen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Außerdem sind die Meßergebnisse dieser Versuchsreihe in einem Diagramm graphisch dargestellt. Abbildung 14 zeigt die Abhängigkeit der Untergrundimpulszahl der aufgeführten Elemente von der eingeschmolzenen Bariummenge.

Tabelle 4 und Abbildung 14 zeigen, daß zunehmende Bariumgehalte der Boraxtablette ein Absinken der Untergrundimpulszahl bei allen gemessenen Elementen bewirken. Dieses Ergebnis ist einleuchtend, da durch das relativ schwere Element auch die Streustrahlung der Tablette absorbiert wird. Der Zusammenhang zwischen steigendem Bariumzusatz und Absinken der Impulszahl ist nicht gradlinig, wie Abbildung 14 zeigt. Als Ergebnis der Messung folgt die Notwendigkeit, der Nullprobe die gleiche Bariummenge beizufügen wie der Analysenprobe.

Tabelle 4: Beeinflussung der Untergrundimpulszahl durch verschieden hohe Einwaagen an Barium in die Boraxtablette

(40 s Meßzeit; einfache Messung je Impulszahl)

1. Element, auf dessen Linie die Untergrundimpulszahl gemessen wurde
2. Eingewogene Menge an Barium (als Bariumperoxid in mg je 10 g Schmelze)
3. Gemessene Untergrundimpulszahl

| 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|
| Eisen | 100 | 17000 |
| | 150 | 15000 |
| | 200 | 14200 |
| | 250 | 13700 |
| | 300 | 13000 |
| | 500 | 11000 |
| | 0 | 22000 |
| Chrom | 100 | 39000 |
| | 150 | 37000 |
| | 200 | 34000 |
| | 250 | 32000 |
| | 300 | 30000 |
| | 500 | 26000 |
| | 0 | 44000 |
| Silicium | 100 | 4700 |
| | 150 | 4650 |
| | 200 | 4600 |
| | 250 | 4550 |
| | 300 | 4500 |
| | 500 | 4300 |
| | 0 | 5600 |
| Mangan | 100 | 6500 |
| | 150 | 5900 |
| | 200 | 5500 |
| | 250 | 5200 |
| | 300 | 4700 |
| | 500 | 3900 |
| | 0 | 8800 |
| Schwefel | 100 | 2700 |
| | 150 | 2600 |
| | 200 | 2500 |
| | 250 | 2500 |
| | 300 | 2400 |
| | 500 | 2200 |
| | 0 | 3400 |
| Calcium | 100 | 9500 |
| | 150 | 9100 |
| | 200 | 8900 |
| | 250 | 8600 |
| | 300 | 8400 |
| | 500 | 8000 |
| | 0 | 11800 |

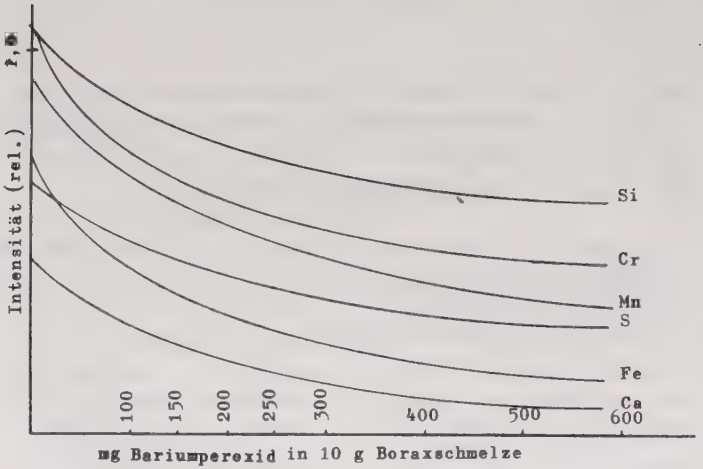



Abbildung 14: Untergrundimpulszahl in Abhängigkeit vom Bariumgehalt der Tablette

## 2.2 Das Verhältnis von Bruttointensität zu Untergrund

Bei der Beurteilung der Meßergebnisse, die bei der Untersuchung des Untergrundes gewonnen werden, spielt das Verhältnis von Untergrund zu nutzbarer Intensität eine entscheidende Rolle, besonders wenn die Bedeutung des Untergrundes für Empfindlichkeit und Analysengenauigkeit beurteilt werden soll. Dieses Verhältnis hängt einmal von der Intensität der gemessenen Fluoreszenzlinie und zum anderen von der Probenvorbereitungsmethode ab. Um die Anwendungsmöglichkeiten für die beiden untersuchten Verfahren beurteilen zu können, muß dieses Verhältnis ermittelt werden.

Dabei ist die Konzentration der Elemente, die sich in bzw. auf der Probe befinden, von entscheidender Bedeutung. Damit die von zwei Verfahren ermittelten Intensitäts/Untergrund - Verhältnisse vergleichbar sind, muß auch auf eine vergleichbare Konzentration bei beiden Proben geachtet werden. Das erweist sich hier als um so schwieriger, da es sich um Verfahren mit vollkommen verschiedenen Probenvorbereitungsprinzipien handelt. Die Bedingung vergleichbarer Konzentration ist nur dann zu erfüllen, wenn man in beiden

Fällen an einem charakteristischen Punkt in der Konzentrationsskala jeder Probenform arbeitet. Dazu bietet sich in beiden Fällen die Konzentration an, bei der soeben noch keine Matrixeffekte zu beobachten sind. Bei dünnen Schichten bedeutet das, daß die Schichtdicke gerade noch im linearen Bereich liegen muß. In der Boraxtablette muß, um diese Bedingung zu erfüllen, die Verdünnung der Elemente so gewählt werden, daß gerade noch Matrixfreiheit und damit Linearität zu beobachten ist. Über die Ermittlung dieser Maximalkonzentrationen wird im Abschnitt über Matrixeffekte berichtet. Eine unter solchen Bedingungen durchgeführte Vergleichsmessung ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Durchführung der Messung:
Die Meßreihe wurde für die Elemente Ni, Cu, Co, Zn, Ca, Sr, Zr, Pb, Si, Mo, W, V, Cr, Mn und Ti durchgeführt. Von jedem dieser Elemente wurde eine Tablette hergestellt, die das betreffende Element in seiner maximalen Konzentration enthielt. Außerdem wurde eine Platinronde mit einer dünnen Schicht des betreffenden Elementes durch Auftropfen versehen, die in ihrer Schichtdicke gerade noch den Anforderungen der dünnen Schicht entsprach. Platinronde und Tablette wurden auf der Linie des Elementes unter gleichen Bedingungen gemessen. Außerdem wurde für beide Verfahren der Untergrund mit Nullproben bestimmt. Das Intensitäts/Untergrund-Verhältnis konnte nun für jedes aufgeführte Element im Vergleich für beide Verfahren berechnet werden.

In Tabelle 5 werden für jedes Element und für beide Verfahren Intensität, Untergrund und das Verhältnis von Bruttointensität zu Untergrund gegenübergestellt. Aufgrund der Fehlerfortpflanzungsgesetze kann aus den gemessenen Impulsen theoretisch ein statistisch zu erwartender Fehler berechnet werden. Tabelle 5 führt zu den gemessenen Intensitäten die errechneten statistischen Fehler auf.

Tabelle 5: Das Verhältnis von Bruttointensität zu Untergrund verschiedener Elemente für beide Verfahren im Vergleich

( 40 s Meßzeit; einfache Messung)

1. Element, für das die Vergleichmessung durchgeführt wurde
2. Messung der Boraxtablette
3. Messung der dünnen Schicht
4. Untergrundimpulszahl
5. Impulszahl am obersten Gradlinigkeitspunkt
6. Verhältnis der Impulszahl zum Untergrund
7. Statistischer Meßfehler, der für die Impulsverhältnisse berechnet wurde in % rel.
8. Untergrundimpulszahl
9. Impulszahl am obersten Gradlinigkeitspunkt
10. Verhältnis der Impulszahl zum Untergrund
11. Statistischer Meßfehler, der für die Impulsverhältnisse berechnet wurde in % rel.

| | 2 | | | | 3 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Ni | 54000 | 770000 | 14,25 | 0,12 | 12000 | 450000 | 37,58 | 0,15 |
| Cu | 90000 | 2300000 | 25,55 | 0,07 | 21000 | 1250000 | 59,52 | 0,09 |
| Co | 35000 | 2000000 | 57,10 | 0,29 | 13000 | 120000 | 9,23 | 0,34 |
| Zn | 87000 | 725000 | 8,33 | 0,14 | 22000 | 350000 | 15,90 | 0,18 |
| Ca | 2000 | 260000 | 130,00 | 0,19 | 5500 | 220000 | 40,00 | 0,22 |
| Sr | 350000 | 1800000 | 5,14 | 0,10 | 25000 | 160000 | 6,40 | 0,32 |
| Zr | 360000 | 1300000 | 3,61 | 0,13 | 35000 | 120000 | 4,00 | 0,39 |
| Pb | 150000 | 1500000 | 10,00 | 0,09 | 43000 | 217000 | 5,04 | 0,29 |
| Si | 270 | 12000 | 44,44 | 0,94 | 1200 | 12000 | 10,00 | 1,06 |
| Mo | 430000 | 2400000 | 5,58 | 0,08 | 42000 | 284000 | 6,76 | 0,24 |
| W | 400000 | 750000 | 1,875 | 0,30 | 400000 | 530000 | 1,325 | 0,74 |
| V | 1500 | 300000 | 200,00 | 0,18 | 1000 | 190000 | 190,00 | 0,20 |
| Cr | 5400 | 300000 | 55,50 | 0,18 | 60000 | 1400000 | 23,30 | 0,09 |
| Mn | 4500 | 680000 | 151,10 | 0,12 | 5000 | 330000 | 66,00 | 0,18 |
| Ti | 2300 | 130000 | 56,50 | 0,28 | 7700 | 70000 | 9,09 | 0,38 |

Die Tabelle 5 zeigt, daß das Boraxtablettenverfahren bei den Elementen Co, Mn, Cr, Ca, Si, Ti, V, W und Pb das günstigere Impuls/Untergrund Verhältnis gegenüber dem Dünnschichtverfahren bietet.

Bei den Elementen Ni, Cu, Zn, Sr, Zr und Mo dagegen sind die Intensitätsverhältnisse bei Präparierung dünner Schichten günstiger. Leichte Elemente von Mg bis Mn sind also in Boraxtabletten genauer zu analysieren. Außerdem zeigen die Elemente W und Pb, deren L$\alpha$ -Linien angeregt werden, in Boraxtabletten das bessere Verhältnis. Elemente mittlerer und hoher Atommasse dagegen, deren K$\alpha$ - Linie noch zur Messung verwendet werden kann, - etwa die Elemente Nr. 26 (Fe) bis 58 (Ce) - sind, wie Tabelle 5 zeigt, in dünnen Schichten besser zu bestimmen.

Die Untersuchung des Untergrundes hat zu folgenden Ergebnissen geführt:
Der Untergrund kann bei beiden Verfahren mit Nullproben bestimmt werden. Dazu dient bei dünnen Schichten eine boraxbeschichtete Platinronde. Die Boraxnullprobe wird aus dem für die Analyse benutzten Aufschlußmittel gegossen. Der Untergrund wird mit den Nullproben durch Messung auf der Analysenlinie unter den Meßbedingungen der Analyse bestimmt.

### 3. Der innere Standard

Bei einer Messung mit Röntgenfluoreszenz werden Bruttointensitäten erhalten. Diese Impulse stehen von vorneherein noch nicht in einem erkennbaren Verhältnis zum Gehalt des analysierten Elementes in der Probe. Dieser Zusammenhang wird meist durch eine Eichung hergestellt. Wenn die Probenvorbereitungsmethode kein Entstehen von reproduzierbaren Eichproben zuläßt, kann die Verwendung eines inneren Standardes erfolgen (67, 68, 69, 71, 82). Der innere Standard hat dann die Aufgabe, alle nicht reproduzierbaren Verfahrensschritte mit den zu analysierenden Elementen gleichzeitig und in gleicher Weise zu vollziehen, um damit ein Maßstab für alle im Verlaufe des Analysenganges durchgeführten Schritte zu sein. Der innere Standard wird in einer konstanten Menge der Analysen-und Eichsubstanz von Beginn der Probenvorbereitung an zugegeben. Er wird dann mit der Analysensubstanz zusammen gelöst bzw. aufgeschlossen und homogenisiert. Von diesem Punkt des Arbeitsganges an befindet sich der Standard mit der Analyse in einer homogenen Gesamtsubstanz, für die alle weiteren Schritte gemeinsam vollzogen werden. Dadurch gleichen sich Fehler beim Pipettieren, Auftropfen, Gießen der Tablette und durch ungleichmäßige Form und Oberfläche der Probe aus. Zur Auswertung wird dann nicht die Impulszahl für ein Element gegen den Gehalt der Analyse geeicht, sondern das Verhältnis der Impulszahl eines zu bestimmenden Elementes zu den gemessenen Impulsen des inneren Standardes. Dieses Verhältnis ist auch bei nicht reproduzierbarer Probenvorbereitung konstant und ermöglicht damit eine Eichung.

Die Auswahl des als innerer Standard verwandten Elementes erfordert besondere Überlegungen (82). Einmal darf das Standardelement nicht in der Analysensubstanz anwesend sein. Außerdem muß eine genügend hohe Empfindlichkeit bei der Messung mit Röntgenfluoreszenz garantiert sein. Bei Proben, die nicht frei von Matrixeffekten sind, ist auch die Wahl des Elementes insofern von Bedeutung, als durch gleiches Absorptionsverhalten von Standard und Analysenelement diese unerwünschten Matrixeffekte weitgehend auszuschalten sind. Bei den in dieser Arbeit untersuchten

Probenvorbereitungsmethoden entfällt diese Aufgabe des inneren Standardes. Die Auswahl des Elementes kann also ausschließlich nach den Kriterien der Empfindlichkeit der Messung und des Nichtvorhandenseins in der Analyse erfolgen.

### 3.1 Der innere Standard bei Proben dünner Schichten

Da Matrixeffekte hier weitgehend entfallen, dient der innere Standard ausschließlich der Erzielung reproduzierbarer Meßergebnisse trotz nicht reproduzierbarer Probenvorbereitung. Der fehlerhafteste Verfahrensschritt ist die Ausbreitung auf der Ronde. Auch das exakte Abmessen von geringen Mengen im Bereich von Mikrolitern bzw. das Abwiegen von wenigen Milligramm erfordert große Sorgfalt. Da aber der innere Standard mit der Analysenlösung bzw. Schmelze homogenisiert ist, kann auf ein genaues Abmessen verzichtet werden. Das Ausbreitungsverhalten auf der Ronde gleicht der Standard nur dann aus, wenn Standardelement und Analysenelement gleiche Eigenschaften in diesem Punkt zeigen. Daß der innere Standard bei Analysen mit dünnen Schichten unbedingt eingesetzt werden muß, soll eine Meßreihe zeigen.

Durchführung der Messung:

In einem Platintiegel wurde ein Gemisch der Elemente Fe, Mn, Cr, Si und Ca als Oxide in einer Konzentration von je 30 mg / 10 g Borax aufgeschlossen. Von dieser Schmelze wurde auf 12 Platinronden je ein 5 mg schweres Stück aufgeschmolzen. Das Abmessen der Boraxmenge zum Aufschmelzen erfolgte durch Wägung. Mit den 12 Platinronden wurde für die 5 Elemente eine Reproduzierbarkeitsmessung durchgeführt. Anschließend wurde das gleiche Gemisch auf entsprechende Weise diesmal mit Nickel (50 mg) als innerem Standard auf die Ronden präpariert und unter gleichen Bedingungen die Reproduzierbarkeit gemessen. In Tabelle 6 sind die errechneten Standardabweichungen für Messung mit und ohne inneren Standard gegenübergestellt. Bei Auswertung ohne inneren Standard ist ein hoher Analysenfehler zu erwarten.

Tabelle 6: Der innere Standard bei Proben dünner Schichten

(40 s Meßzeit; Repromessung mit 12 Proben; Nickel als innerer Standard)

1. Element, für das die Reproduzierbarkeitsmessung durchgeführt wurde
2. Anzahl der für die Reproduzierbarkeitsermittlung gemessenen Proben
3. Standardabweichung in % relativ
4. Messung ohne inneren Standard
5. Messung mit inneren Standard

| 1 | 2 | 3 | |
|---|---|---|---|
| | | 4 | 5 |
| Eisen | 12 | 28,86 | 1,91 |
| Mangan | 12 | 15,37 | 2,08 |
| Chrom | 12 | 19,15 | 2,56 |
| Silicium | 12 | 9,51 | 1,12 |
| Calcium | 12 | 12,18 | 2,01 |

Bei Messung einer Analyse mit dünnen Schichten ohne Standardelement zeigt sich ein Analysenfehler von ca. 9 % bis 30 % rel.. Wird ein innerer Standard eingesetzt, sinkt der Fehler auf 1,5 % bis 2,5 % rel.. Daraus ergibt sich die unbedingte Notwendigkeit, bei der Röntgenfluoreszenzanalyse nach dem Dünnschichtverfahren ein geeignetes Element als inneren Standard zu verwenden.

## 3.2 Der innere Standard beim Boraxtablettenverfahren

Bei der Anwendung des Boraxtablettenverfahrens lassen sich sämtliche Arbeitsgänge der Probenvorbereitung wesentlich reproduzierbarer ausführen als das beim Dünnschichtverfahren der Fall sein kann. Der Einwiegevorgang, der Aufschluß und auch das Herstellen immer gleicher Tabletten lassen sich durch eine exakte Arbeitsvorschrift lückenlos normen. Einzig und allein Inhomogenitäten der Schmelze und damit der Tablette und verschiedene Oberflächenbeschaffenheit der Proben könnten die Reproduzierbarkeit beeinträchtigen (39, 65). Bei Tabletten, die homogen und oberflächengleich sind, müßte die Verwendung eines inneren Standardes sogar

höhere Analysenfehler zur Folge haben. Da hier durch den Standard auf der einen Seite keine Fehler auszugleichen sind, auf der anderen Seite aber zur Auswertung zwei zusätzliche Messungen, nämlich zur Ermittlung der Intensitäter des inneren Standardes und des Untergrundes, erforderlich sind, wird die Genauigkeit einer Analyse durch eine schlechtere Zählstatistik herabgesetzt. Daß bei reproduzierbarer Probenvorbereitung der Einsatz eines inneren Standardes keine Verbesserung der Analysengenauigkeit bewirkt, soll in einer Reproduzierbarkeitsmeßreihe gezeigt werden.

Durchführung der Messung:
Es wurden 12 Boraxtabletten mit dem Elementgemisch Fe, Mn, Cr, Si, Ca, Mo und V in der Konzentration von 25 mg je Element in 10 g Boraxschmelze hergestellt. In alle Tabletten wurde außerdem 50 mg Kobalt als innerer Standard zugegeben. Bei der Präparation wurde größtmögliche Sorgfalt angewandt, um reproduzierbare Proben zu erhalten. Mit den 12 Tabletten wurde eine Reproduzierbarkeitsmeßreihe für die 7 Elemente durchgeführt und die Auswertung einmal mit und zum anderen ohne inneren Standard vorgenommen. Die Standardabweichungen der Nettoimpulszahlen bzw. der Impulsverhältnisse wurden errechnet und in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Der innere Standard beim Boraxtablettenverfahren (40 s Meßzeit; Repromessung mit 12 Proben; Nickel als innerer Standard)

1. Element, für das die Reproduzierbarkeitsmessung durchgeführt wurde
2. Anzahl der Messungen je Element
3. Standardabweichung in % rel.
4. ohne inneren Standard
5. mit innerem Standard

| 1 | 2 | 3 | |
|---|---|---|---|
| | | 4 | 5 |
| Eisen | 12 | 1,22 | 1,92 |
| Mangan | 12 | 0,49 | 1,85 |
| Chrom | 12 | 1,16 | 1,69 |
| Silicium | 12 | 0,49 | 1,85 |
| Calcium | 12 | 0,64 | 1,95 |
| Molybdän | 12 | 0,83 | 1,49 |
| Vanadin | 12 | 0,47 | 1,26 |

Die berechneten Standardabweichungen zeigen bei Auswertung ohne inneren Standard die niedrigeren Werte. Die Verschlechterung der Zählstatistik durch die zusätzliche Messung des Standardelementes läßt sich in Tabelle 7 deutlich erkennen. Im Gegensatz zum Dünnschichtverfahren kann die Verwendung eines inneren Standardes beim Boraxtablettenverfahren nicht zur Erhöhung der Analysengenauigkeit dienen.

In Proben mit hohen Schichtdicken, die nicht frei von Matrixeffekten sind, kann der innere Standard durch eine in gleicher Weise wie beim zu analysierenden Element auftretende Schwächung dazu dienen, diese Effekte zu mildern oder ganz auszugleichen. Sind in einer Tablette ein oder mehrere Elemente zu bestimmen, kann nur in einem gewissen Bereich mit einer gradlinigen Eichkurve gerechnet werden. Wird die Konzentration in der Probe zu hoch, treten Interelement- und Matrixeffekte auf und bewirken ein Abknicken der Eichkurve zur Achse der Konzentration hin. Diese Erscheinung wird im Abschnitt über Matrix- und Interelementeffekte noch genauer untersucht. Experimentell zeigt sich, daß die Verwendung eines inneren Standardes auf diesen Abknickpunkt der Kurve einen Einfluß hat. Wird als Standard ein Element gewählt, das einen ähnlichen Massenschwächungskoeffizienten wie die zu bestimmenden Elemente hat, wird der innere Standard in einem begrenzten Bereich die Intensitätsschwächung ausgleichen; das Standardelement wird in ähnlicher Weise wie die anderen in der Probe anwesenden Elementen geschwächt, so daß die Verhältnisse der Impulse von Analysenelement zu Standard in einem weiteren Bereich als ohne Verwendung eines inneren Standardes Linearität zeigen. Eine Meßreihe soll den Bereich aufzeigen, um den ein ausgewähltes Element als Standard den Gradlinigkeitsbereich der Eichung erweitern kann.

Durchführung der Messung:
Für das Elementgemisch Si, Mn, Se und Zr und das Elementgemisch W, Pb und Bi wurde jeweils eine Eichung durchgeführt. Der Bereich,

in dem die Eichkurven aufgestellt wurden, überstieg deutlich den Linearitätsbereich. Den Eichproben wurde Kobalt als innerer Standard zugesetzt. Die Auswertung wurde einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung des inneren Standardes vorgenommen. Die Eichkurven wurden gezeichnet und aus ihnen die Linearitätsgrenze entnommen. Die obersten Gradlinigkeitspunkte für Auswertung mit und ohne inneren Standard im Vergleich wurden in Tabelle 8 zusammengefaßt. Die Abbildungen 15 und 16 zeigen die gezeichneten Eichkurven.

Tabelle 8: Einfluß des inneren Standardes auf den Bereich der Gradlinigkeit einer Eichung mit Boraxtabletten

(40 s Meßzeit; Kobalt als innerer Standard)

1. Element
2. Abgelesene Linearitätsgrenze (in mg je Boraxtablette)
3. bei Verwendung eines inneren Standardes
4. ohne Verwendung eines inneren Standardes

| 1 | 2 | |
|---|---|---|
| | 3 | 4 |
| Silicium | 500 | 220 |
| Mangan | 220 | 55 |
| Selen | 70 | 30 |
| Zirkon | 25 | 15 |
| Wolfram | 95 | 30 |
| Blei | 50 | 12 |
| Wismut | 40 | 9 |

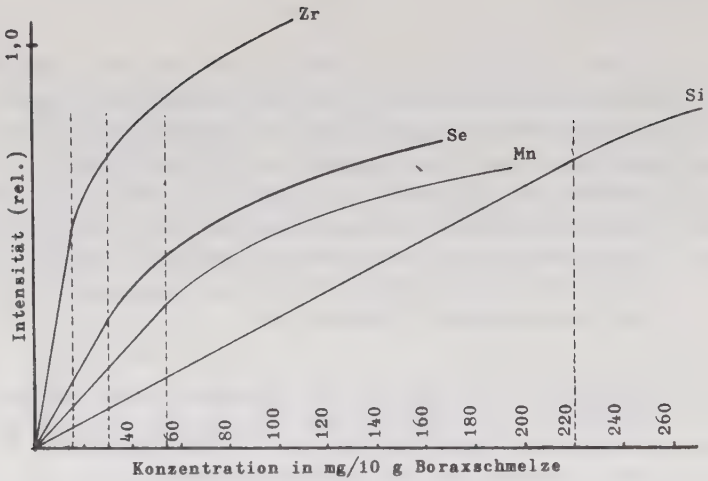



Abbildung 15 a: Eichkurven für die Elemente Si, Mn, Se und Zr ohne inneren Standard

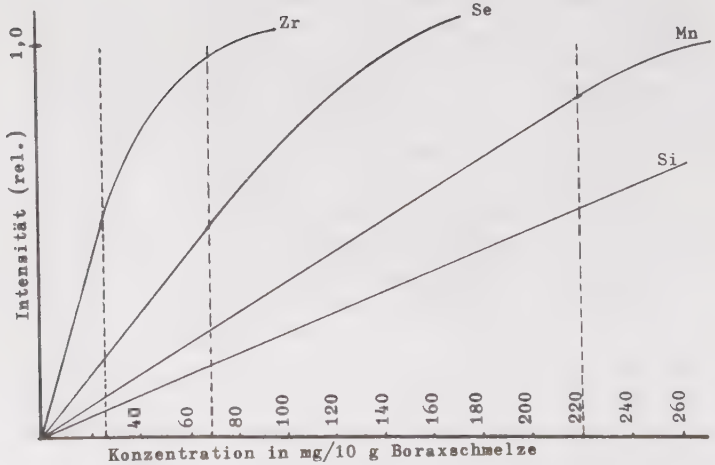



Abbildung 15 b: Eichkurven für die Elemente Si, Mn, Se und Zr mit innerem Standard

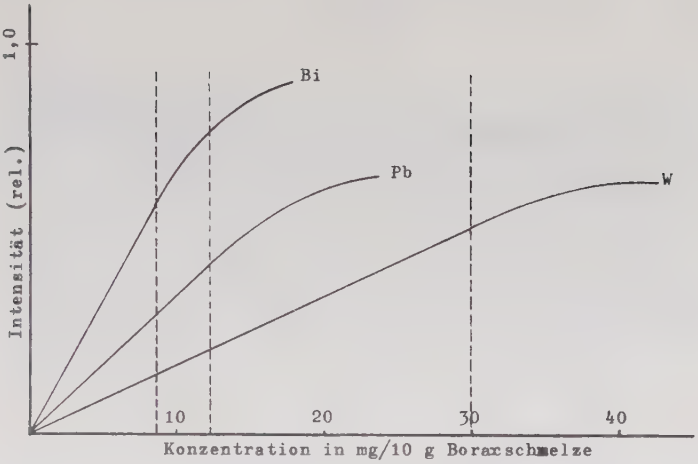



Abbildung 16 a: Eichkurven für die Elemente W, Pb, Bi ohne inneren Standard

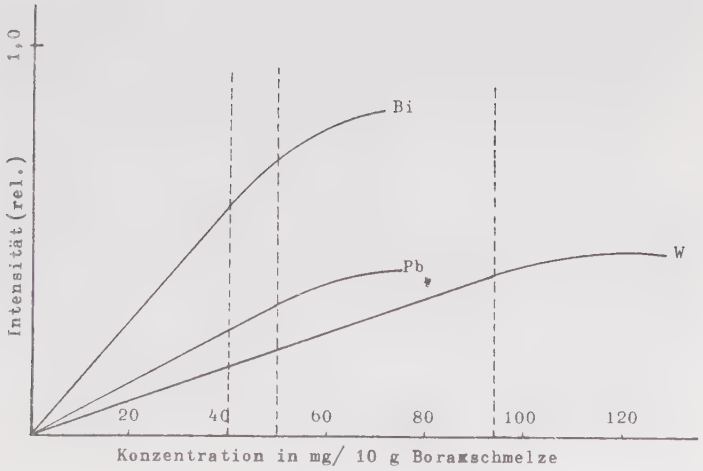



Abbildung 16 b: Eichkurven für die Elemente W, Pb, Bi mit innerem Standard

Der Einsatz eines inneren Standardes erweitert, wie Tabelle 8 und die Abbildungen 15 und 16 zeigen, den Linearitätsbereich bei Eichungen. Die maximale Einwaage in die Boraxtablette kann bei Verwendung von Kobalt als innerem Standard doppelt (Silicium) bis viermal (Wismut) so hoch sein wie ohne Verwendung eines Standardelementes. Ohne Einsatz eines inneren Standardes liegt die Linearitätsgrenze bei einer maximalen Einwaage von 320 mg ($K_\alpha$ - Elemente) bzw. 50 mg ($L_\alpha$ - Elemente) je Elementgemisch in 10 g Boraxschmelze. Wird Kobalt als Standardelement verwendet, erhöht sich die höchstmögliche Einwaage für die untersuchten Gemische auf ca. 800 mg ($K_\alpha$ ) bzw. ca. 200 mg ($L_\alpha$ ).

Bei der Untersuchung des inneren Standardes wurden folgende Ergebnisse erhalten:
Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse mit dünnen Schichten auf Platinronden ist die Verwendung eines inneren Standardes unbedingt erforderlich. Die Auswahl des als Standard eingesetzten Elementes ist nicht von dessen Stellung im Periodensystem abhängig, sondern nur von den Bedingungen, einerseits im Analysengemisch nicht anwesend, andererseits für die Röntgenfluoreszenz gut erfaßbar zu sein.

Bei der Analyse durch Herstellung von Boraxtabletten kann auf die Verwendung eines inneren Standardes verzichtet werden. Die Reproduzierbarkeit der Probenpräparation ist hier so gut, daß durch Verwendung eines Standardes der Analysenfehler sogar ansteigt, weil durch zwei zusätzliche Messungen die Zählstatistik verschlechtert wird. In Boraxtabletten kann der innere Standard allerdings durch teilweise Eliminierung der Matrixeinflüsse einen größeren Bereich der Gradlinigkeit bei der Eichung bewirken. Bei diesem Verfahren wird dann ein innerer Standard eingesetzt, wenn auf einen großen Gradlinigkeitsbereich für die Eichung Wert gelegt wird. Ist der Konzentrationsbereich, der auch Gradlinigkeit ohne Verwendung eines Standardelementes ergibt, für die Analyse ausreichend, wird zur Erzielung höherer Genauigkeit auf den inneren Standard verzichtet.

## 4. Das Intensitäts/Konzentrations - Verhältnis

**Bei beiden untersuchten Analysenverfahren mit Röntgenfluoreszenz besteht die Forderung nach Linearität der Eichkurven. Im folgenden soll untersucht werden, welche Bedingungen zur Erfüllung der Linearitätsforderung eingehalten werden müssen. Dazu werden für beide Verfahren die Linearitätsgrenzen mit einigen Elementgemischen unter verschiedenen Bedingungen graphisch ermittelt.**

### 4.1 Die Linearität bei Eichung mit dünnen Schichten

Für alle Elementgemische existiert ein Schichtdickenbereich, in dem zwischen Intensität der Sekundärstrahlung und Schichtdicke eine gradlinige Beziehung besteht. Da die Forderung der universellen Anwendbarkeit des Verfahrens für alle denkbaren Elementgemische besteht, muß eine Schichtdicke ermittelt werden, für die bei möglichst allen auftretenden Analysengemischen gradlinige Eichkurven erhalten werden. Um diese Schichtdicke zu ermitteln, wird hier ein empirisches Verfahren gewählt. Zuerst wird für ein ausgewähltes Elementgemisch der oberste Linearitätspunkt ermittelt. Dann wird auf Grund dieser Erfahrungen eine Auftropfmenge für beliebige Elementgemische festgelegt. Bei der Durchführung von Eichungen für Elementgemische beliebiger Zusammensetzung wird dieser festgesetzte Wert durch Linearitätsprüfung kontrolliert.

Durchführung der Messung:

Ein Elementgemisch aus den Elementen Cr, Cu, Co, Mn und Fe wurde in 8 verschiedenen Konzentrationen angesetzt und auf die Ronde getropft. Die Konzentration der Lösungen und die Auftropfmenge wurden so gewählt, daß 8 Ronden mit ansteigenden Schichtdicken erhalten wurden. Einschließlich des Elementes Nickel als innerer Standard ergaben sich folgende Elementmengen auf den Ronden:

Ronde 1 : 12 µg Gesamtelementmenge
2 : 15 µg Gesamtelementmenge
3 : 18 µg Gesamtelementmenge
4 : 23 µg Gesamtelementmenge
5 : 30 µg Gesamtelementmenge

6 : 37 µg Gesamtelementmenge
7 : 42 µg Gesamtelementmenge
8 : 50 µg Gesamtelementmenge

Die 8 präparierten Ronden wurden gemessen und das Impulsverhältnis jedes Elementes zu Nickel als innerem Standard gegen die Elementmenge in µg auf der Schicht in einem Diagramm aufgetragen. Abbildung 17 zeigt diese Kurven. Der Bereich, in dem mit Sicherheit noch Linearität besteht, wurde ermittelt und in eine Auftropfmenge für eine bestimmte Konzentration umgerechnet.

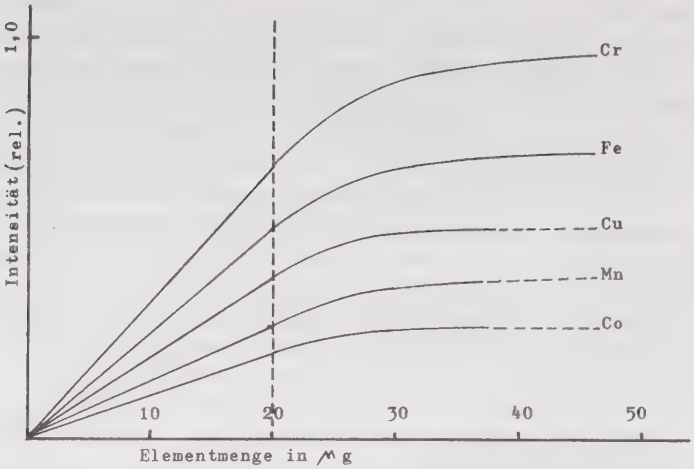



Abbildung 17: Linearitätsgrenze bei Proben dünner Schichten

In den gezeichneten Diagrammen ist deutlich ein Abknicken der Eichkurven zu erkennen. Diese Linearitätsgrenzen liegen so, daß sich eine Elementmenge von 20 µg in jedem Falle noch im Bereich der dünnen Schicht befindet. Für die Durchführung einer Analyse soll das an einem Beispiel verdeutlicht werden: Von einer Analysensubstanz werden 1,8 g in 100 ml Lösungsmittel gebracht. Als

innerer Standard werden nun 200 mg eines Elementes zugegeben. Von dieser Lösung dürfen bis zu 10 µl auf die Ronde getropft werden, ohne daß der Bereich der dünnen Schicht überschritten wird. Diese ungefähr ermittelte maximale Auftropfmenge ist durch das Aufstellen von Eichkurven bestätigt worden.

## 4.2 Die Linearität der Eichung bei Boraxtabletten

### a) Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Elementes

Beim Boraxtablettenverfahren hängt die Gradlinigkeit einer Eichung von der Konzentration des Elementgemisches in der Probe ab. Wie schon gezeigt wurde, muß bei Boraxtabletten die Verdünnung in der Tablette genügend hoch sein, damit keine Matrixeffekte auftreten. Die Konzentration, die ein bestimmtes Element in der Probe haben darf, ohne aus dem Bereich der Linearität zwischen Intensität der Sekundärstrahlung und der Konzentration des betreffenden Elementes zu geraten, ist in starkem Maße von der Ordnungszahl des Elementes abhängig. Leichte Elemente können auf Grund ihres Absorptionsverhaltens für Röntgenstrahlung und ihrer energiearmen Sekundärstrahlung in höheren Konzentrationen in der Probe noch Gradlinigkeit bei der Eichung ergeben, als das bei schweren Elementen der Fall ist.

Um den Zusammenhang zwischen Linearität und Ordnungszahl festzustellen, muß für Elemente verschiedener Atommassen eine Bestimmung der obersten Linearitätsgrenze erfolgen. Da das Ziel der untersuchten Analysenverfahren eine Bestimmung verschiedener Elemente im Gemisch ist, wird auch eine Gradlinigkeitsbestimmung günstigerweise nicht für einzelne Elemente, sondern für Elementgemische durchgeführt. Dabei wird zwischen Elementen, deren $K_\alpha$ -Linien und Elementen, deren $L_\alpha$ -Linien zur Messung angeregt werden, unterschieden. Diese Untersuchung wird nicht für alle analytisch interessanten Elementgemische durchgeführt. Nach Ermittlung des obersten Gradlinigkeitspunktes für einige ausgewählte Elemente im Gemisch wird dann für die übrigen Elemente die Linearitätsgrenze durch graphisches Interpolieren ermittelt. Bei einer

solchen Messung wird für jedes Element entweder als Ergebnis der Messung oder als Ergebnis der graphischen Interpolation eine Linearitätsgrenze erhalten. Im folgenden wird die beschriebene Untersuchung für zwei verschiedene Elementgemische durchgeführt.

Durchführung der Messung:
Für zwei Elementgemische wurde eine Reihe von Eichproben gegossen. Die Eichkurven wurden für die folgenden Konzentrationsbereiche aufgestellt.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Eichung 1: | Silicium: | 10 - | 500 mg |
| ($K_\alpha$-Elemente) | Mangan : | 10 - | 300 mg |
| | Selen : | 5 - | 200 mg |
| | Zirkon : | 5 - | 100 mg |

und 50 mg Kobalt als innerer Standard

| | | | |
|---|---|---|---|
| Eichung 2: | Wolfram : | 10 - | 150 mg |
| ($L_\alpha$-Elemente) | Blei : | 5 - | 100 mg |
| | Wismut : | 5 - | 100 mg |

und 50 mg Kobalt als innerer Standard

Nach Durchführung der Messung wurde einmal mit und zum anderen ohne inneren Standard ausgewertet. Die Konzentration jedes Elementes in der Probe wurde gegen die Impulse bzw. das Impulsverhältnis graphisch aufgetragen. Abbildung 15 und 16 zeigen die ermittelten Kurven (Abschnitt 4.2). Aus den Eichkurven wurde die Linearitätsgrnze für jedes Element entnommen und gegen die Ordnungszahl der Elemente aufgetragen. Abbildung 18 zeigt die Beziehung zwischen Ordnungszahl und Linearitätsgrenze für alle $K_\alpha$-Elemente. Abbildung 19 führt die $L_\alpha$-Elemente und ihren Gradlinigkeitsbereich auf.
In Tabelle 9 sind die Linearitätsgrenzen für alle Elemente zusammengefaßt.

Tabelle 9: Gradlinigkeitsbereich der Eichung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl eines Elementes beim Boraxtablettenverfahren

(Meßzeit 40 s ; Kobalt als inneren Standard)

1. Sekundärstrahlung durch Anregung von:
2. Gemessenes Element
3. Ordnungszahl des Elementes
4. Oberster Gradlinigkeitspunkt in mg je Element
5. Oberster Gradlinigkeitspunkt in mg eingewogene Gesamtmenge
6. Ohne inneren Standard
7. Mit innerem Standard
8. Ohne inneren Standard
9. Mit innerem Standard

| | | | 4 | | 5 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Ka | Silicium | 14 | 220 | 500 | 550 | - |
| | Mangan | 25 | 55 | 220 | 220 | 700 |
| | Selen | 34 | 30 | 50 | 190 | 400 |
| | Zirkon | 39 | 15 | 25 | 120 | 200 |
| La | Wolfram | 74 | 30 | 95 | 100 | 250 |
| | Blei | 82 | 12 | 50 | 30 | 190 |
| | Wismut | 83 | 10 | 40 | 25 | 100 |

Die ermittelten Ergebnisse dieser Messung gelten zunächst nur für die untersuchten Elementgemische. Diese Meßreihe bietet aber einen Anhaltspunkt für die Linearitätsgrenzen anderer Elemente in anderen Gemischen, in dem auf Grund der ermittelten Maximalkonzentration für jedes Element auch für ein anderes Elementgemisch die höchstmögliche Einwaage in einer Schmelztablette abgeschätzt werden kann. Eine neue Linearitätsbestimmung für ein Elementgemisch ist nur dann erforderlich, wenn ein völlig anders zusammengesetztes Analysenmaterial untersucht werden soll.

Aus den Meßergebnissen läßt sich deutlich ablesen, daß die Bestimmung von Analysensubstanzen mit Elementen hoher Ordnungszahlen Schwierigkeiten bereiten wird. Ein Analysengemisch, bestehend

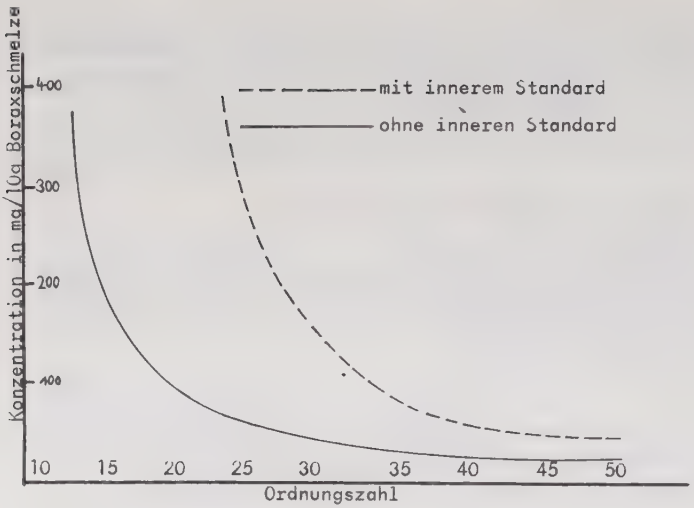



Abbildung 18: Linearitätsgrenze für $K_\alpha$ - Elemente

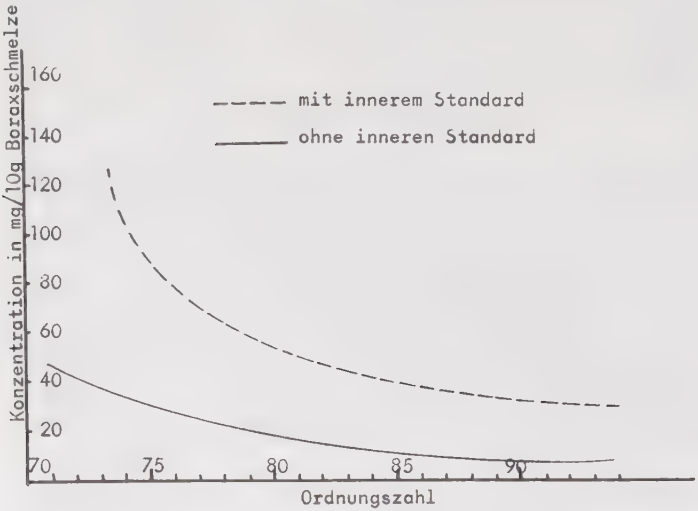



Abbildung 19: Linearitätsgrenze für $L_\alpha$ - Elemente

aus den Elementen Blei, Wismut und Zinn, dürfte z.B. nur etwa in einer maximalen Konzentration von insgesamt 30 mg in 10 g Schmelze eingewogen werden, wenn noch Gradlinigkeit zu beobachten sein soll. Hier zeigt sich der Vorteil der Verwendung eines inneren Standardes, da in diesem Falle mit Kobalt als Standard die Einwaage auf ca. 120 mg in 10 g Schmelze erhöht werden kann. Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse mit Boraxtabletten muß also vor Beginn der Analyse die qualitative und auch die ungefähre quantitative Zusammensetzung der Analysensubstanz bekannt sein, um Einwaage und Eichpunkte festlegen zu können. Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die Analyse von Substanzen, die vorwiegend leichtere Elemente enthalten, bevorzugt nach dem Schmelztablettenverfahren durchzuführen ist.

b) Zusatz eines stark absorbierenden Elementes

In der Literatur werden verschiedentlich Verfahren mit Schmelztabletten beschrieben, bei denen der Schmelze ein Element mit hoher Ordnungszahl zugesetzt wird, das durch seinen großen Massenschwächungskoeffizienten die Röntgenstrahlung stark absorbiert. Damit wird einmal die Streustrahlung herabgesetzt (siehe 5.2). Zum anderen bewirkt der Zusatz eines stark absorbierenden Elementes eine Erweiterung des Linearitätsbereiches für die in der Probe anwesenden Elemente. Obwohl die Tatsache der heraufgesetzten Linearitätsgrenze allein schon besonders für die Bestimmung schwerer Elemente von großer Bedeutung ist, muß doch untersucht werden, ob der Zusatz des absorbierenden Elementes nicht die gemessenen Intensitäten so sehr schwächt, daß der Vorteil der möglichst hohen Einwaage dadurch ausgeglichen wird. Entscheidend ist allerdings auch hier das Impuls/Untergrund - Verhältnis und nicht die absolut gemessenen Intensitäten. Diese Zusammenhänge sollen in einer Meßreihe untersucht werden.

Durchführung der Messung:

Mit den Elementen Si, Mn, Se und Zirkon wurden Eichmessungen durchgeführt. Dabei wurden für die Elemente im Gemisch 4 Eichkurven mit ansteigenden Zugaben an Bariumperoxid aufgestellt:

Eichung 1: kein Barium-Zusatz
Eichung 2: 130 mg Barium-Zusatz als $BaO_2$

Eichung 3: 530 mg Barium - Zusatz
Eichung 4: 980 mg Barium - Zusatz

Die eingewogenen Konzentrationen für die Elemente waren in allen Eichungen gleich:

Silicium : 20 - 500 mg / 10 g Schmelze
Mangan : 10 - 200 mg / 10 g Schmelze
Selen : 5 - 100 mg / 10 g Schmelze
Zirkon : 5 - 75 mg / 10 g Schmelze

Der Bereich, in dem die Kurven gemessen wurden, überstieg in jedem Fall die Linearitätsgrenze weit. Die Eichmessungen wurden graphisch ausgewertet. Für jedes Element ergaben sich 4 Kurven, für die unterschiedlichen Bariumgehalte. Aus den Abbildungen 20 - 23 wurde der oberste Gradlinigkeitspunkt entnommen und in Tabelle 10 übertragen. Es wurde für die Linearitätsgrenze bei jeder Bariumkonzentration das Impuls/Untergrund - Verhältnis gebildet und in der Tabelle vergleichend aufgeführt.

Abbildungen 20 - 23: Linearitätsgrenzen in Abhängigkeit von der Zugabemenge eines schweren Elementes zur Schmelzsubstanz

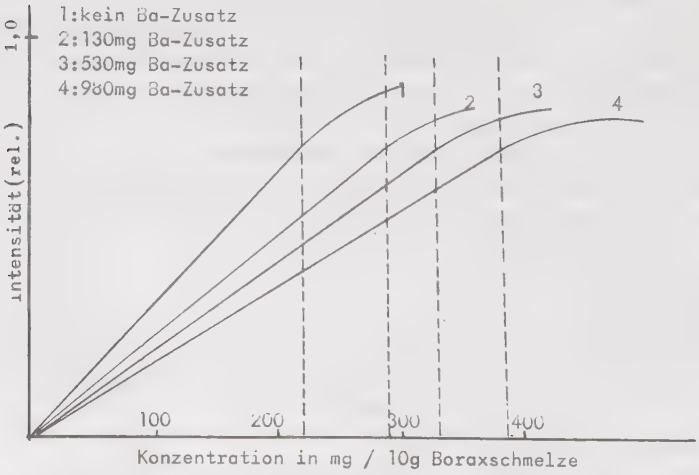



Abbildung 20: Silicium-Eichkurven mit unterschiedlichem Bariumgehalt

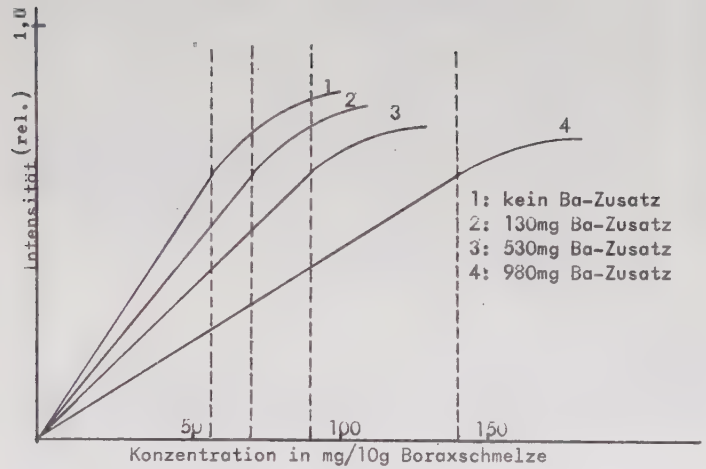



Abbildung 21: Mangan-Eichkurven mit unterschiedlichem Bariumgehalt

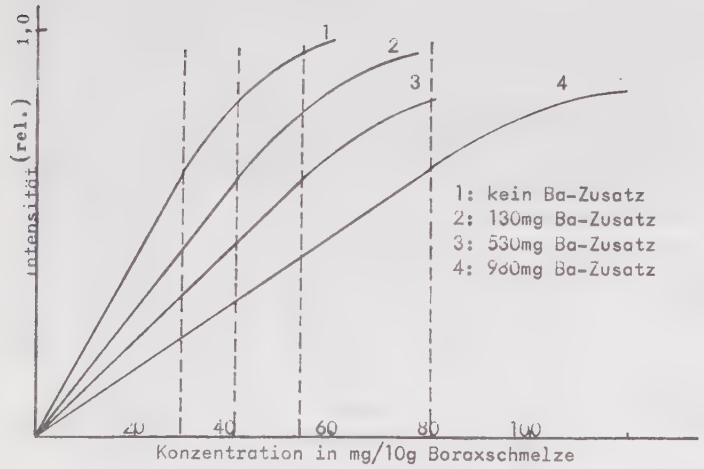



Abbildung 22: Selen-Eichkurven mit unterschiedlichem Bariumgehalt

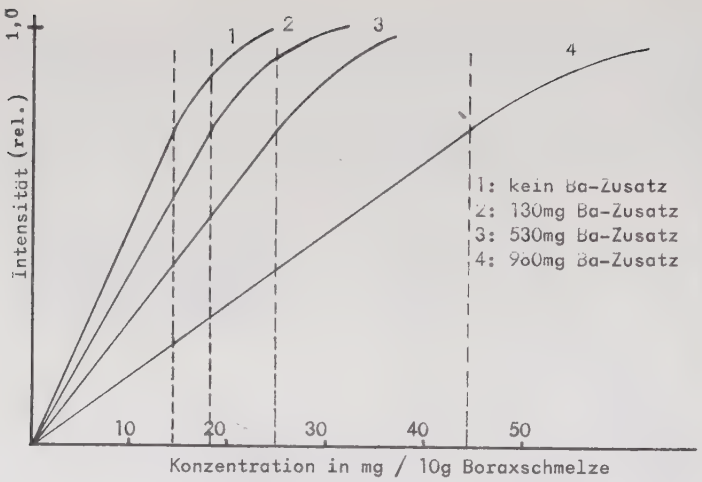



Abbildung 23: Zirkon-Eichkurven mit unterschiedlichem Bariumgehalt

Tabelle 10: Gradlinigkeitsbestimmungen in Abhängigkeit vom Zusatz eines schweren Elementes als Absorbens in der Boraxtablette

(Meßzeit 40 s; ohne inneren Standard)

1. Element und Ordnungszahl
2. Der Tablette zugesetzte Menge an Barium in mg
3. Linearitätsgrenze in mg je Element in der Boraxtablette
4. Impulszahl am obersten Gradlinigkeitspunkt für 40 s Meßzeit
5. Untergrundimpulszahl
6. Verhältnis Impulszahl - Untergrund an der Linearitätsgrenze

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Silicium (14) | 0 | 220 | 100000 | 4050 | 25,0 |
| | 130 | 290 | 110000 | 3900 | 27,0 |
| | 530 | 330 | 115000 | 3720 | 31,0 |
| | 980 | 390 | 120000 | 3500 | 34,5 |
| Mangan (25) | 0 | 55 | 265000 | 2900 | 91,5 |
| | 130 | 65 | 265000 | 2530 | 105,0 |
| | 530 | 90 | 265000 | 1930 | 137,0 |
| | 980 | 140 | 265000 | 1500 | 176,0 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| Selen (34) | 0 | 30 | 320000 | 32400 | 9,9 |
| | 130 | 40 | 320000 | 27200 | 11,7 |
| | 530 | 55 | 320000 | 23400 | 13,7 |
| | 980 | 80 | 320000 | 20200 | 15,8 |
| Zirkon (39) | 0 | 15 | 2600000 | 774000 | 3,37 |
| | 130 | 18 | 2600000 | 666000 | 3,90 |
| | 530 | 25 | 2600000 | 601000 | 4,34 |
| | 980 | 45 | 2600000 | 562000 | 4,62 |

Mit der Zugabe von Barium zur Schmelze steigt der Konzentrationsbereich an, in dem Linearität beobachtet wird. Die Eichkurven werden allerdings mit steigendem Bariumgehalt zur Konzentrationsachse hin flacher. Die an den Linearitätsgrenzen gemessenen Impulszahlen sind bei allen Elementen nahezu unabhängig von der Bariummenge in der Probe. Damit wäre der erweiterte Linearitätsbereich ohne großen Nutzen für die Empfindlichkeit und damit Genauigkeit einer Analyse, wenn nicht das Verhältnis der Impulse zum Untergrund dafür entscheidend wäre. Da aber durch den Zusatz an Barium die Untergrundimpulszahl stark geschwächt wird, ergibt sich, wie Tabelle 10 zeigt, mit der erweiterten Linearitätsgrenze auch ein wesentlich verbessertes Impuls/Untergrund - Verhältnis und damit erhöhte Empfindlichkeit und Genauigkeit. Der Zusatz eines schweren Elementes kann also bei Analysen, die wegen einer erforderlichen hohen Verdünnung der Schmelze keine genügenden Intensitäten ergeben, das Impuls/Untergrund - Verhältnis verbessern und damit zur Steigerung der Genauigkeit einer Analyse beitragen. Das Element Barium erweist sich als besonders geeignet, weil es einmal ein starkes Absorptionsverhalten zeigt und auf der anderen Seite mit seinen Fluoreszenzlinien bei der Messung der meisten Analysengemische nicht stört.

Zusammenfassend hat die Untersuchung der Matrixeinflüsse zu den folgenden Ergebnissen geführt:

Bei der Analyse mit Proben dünner Schichten sind die Bedingungen zur Linearität leicht einzuhalten. Bei einer Konzentration von 2 g in 100 ml Analysenlösung kann man für alle denkbaren Elementgemische bei einer Auftropfmenge von 10 µl mit gradlinigen Eichkurven rechnen.

Größere Beachtung erfordern die Linearitätsbedingungen bei Analysen mit Boraxtabletten. Einmal muß der Verdünnungsgrad der Elemente in der Probe genau eingehalten werden. Zum anderen ist dieser Verdünnungsgrad sehr stark von der Zusammensetzung der Analyse abhängig. Elemente mit hoher Atommasse dürfen sich in der Probe nur in wesentlich niedrigeren Konzentrationen befinden als leichte Elemente, wenn die Forderung der Linearität erfüllt werden soll. Aus diesem Grunde muß auch die ungefähre qualitative wie quantitative Zusammensetzung der Analyse vorher bekannt sein. Der Zusatz eines schweren Elementes kann die Linearität erweitern und damit die Empfindlichkeit der Bestimmung verbessern.

## 5. Die optimale Arbeitsweise zur Präparation der Proben

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen zu Dünnschicht- und Boraxtablettenverfahren hat sich gezeigt, daß die Forderung nach möglichst hoher Genauigkeit für beide Verfahren nur erfüllt werden kann, wenn die Herstellung der Proben unter exakt festgelegten Bedingungen erfolgt. Die Genauigkeit des Analysenverfahrens wird sicher nicht von einwandfrei beherrschbaren Arbeitsgängen wie Einwaage, Naßchemie und Meßvorgang mit dem RF-Gerät, sondern von der Reproduzierbarkeit der Probenpräparation bestimmt. Um eine optimale Arbeitsweise zur Herstellung homogener und damit reproduzierbarer Proben zu finden, wird in den folgenden Abschnitten über Untersuchungen berichtet, die die Präparationsmethoden Schritt für Schritt festlegen, um damit eine hohe Reproduzierbarkeit bei beiden Analysenverfahren zu erzielen.

### 5.1 Die Optimierung des Dünnschichtverfahrens

Die im folgenden Teil geschilderten Untersuchungen beschäftigen sich ausschließlich mit der Auftropfmethode des Dünnschichtverfahrens. Alle hier gewonnenen Ergebnisse lassen sich aber auf die Aufschmelzvariante übertragen.

#### a) Schichtdicke

Die Präparierung einer dünnen Elementschicht auf die Platinunterlage in stets wiederholbarer Weise erfordert die Einhaltung zahlreicher Bedingungen. Als erste Forderung ist in den vorangegangenen Abschnitten schon die einer genügend geringen Schichtdicke gestellt worden, weil nur dadurch gradlinige Auswertbarkeit garantiert wird. Wird aus diesem Grunde aber eine zu geringe Schichtdicke aufgetragen, leidet die Genauigkeit der Analyse durch zu geringe Intensität der Sekundärstrahlung und damit schlechte Zählstatistik. Wird auf der anderen Seite eine zu hohe Elementmenge auf die Ronde gebracht, geht nicht nur die gradlinige Beziehung zwischen Intensität und Sekundärstrahlung verloren, sondern es zeigt sich auch visuell erkennbar eine inhomogene Schicht, die schlechte Reproduzierbarkeit vermuten läßt. In Abbildung 24 ist eine präparierte Probe mit zu hoher Schichtdicke im Foto dargestellt.

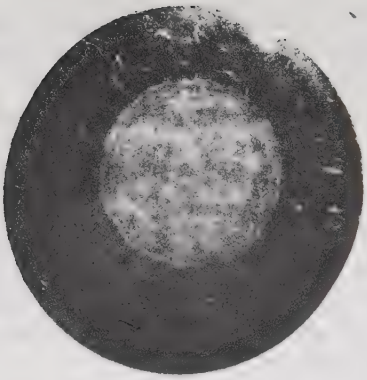


Abbildung 24: Dünnschichtpräparat mit zu hoher Schichtdicke

Nur eine mittlere Schichtdicke wird bei der Messung einen möglichst niedrigen Analysenfehler erzielen. Diese Zusammenhänge werden in der folgenden Meßreihe eingehend untersucht.

Durchführung der Messung:

Es wurden Lösungen von zwei verschiedenen Elementgemischen hergestellt, die jeweils in drei verschiedenen Konzentrationen angesetzt wurden:

Gemisch 1: Cu, Cr, Fe, Ni, Zn, K, Ca und Co als innerer Standard.

Gemisch 2: Mo, Co, Sr, Sn, Br, J und Ni als innerer Standard.

Mit jedem Gemisch wurden in drei verschiedenen Schichtdicken je 8 Ronden für einen Reproduzierbarkeitsvergleich präpariert.

Schichtdicke 1: Sehr geringe Schichtdicke
(10 µl einer 0,2 %igen Lösung)

Schichtdicke 2: Schichtdicke im optimalen Bereich
(10 µl einer 2 %igen Lösung)

Schichtdicke 3: Zu hohe Schichtdicke
(10 µl einer 5 %igen Lösung)

Tabelle 11 gibt eine Zusammenstellung der ermittelten Standardabweichungen.

Tabelle 11: Analysenfehler in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf der Platinronde
(Meßzeit 40 s)
1. Nummer des Elementgemisches
2. Gemessenes Element
3. Standardabweichung in % relativ
4. Schichtdicke im optimalen Bereich
5. Schichtdicke sehr gering
6. Schichtdicke zu hoch(außerhalb des Bereichs dünner Schichten)

| 1 | 2 | 3 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 4 | 5 | 6 |
| 1. | Kupfer | 0,78 | 2,90 | 3,72 |
| | Chrom | 0,66 | 2,41 | 2,65 |
| | Eisen | 0,74 | 2,40 | 3,03 |
| | Nickel | 0,93 | 1,93 | 2,61 |
| | Zink | 0,64 | 2,02 | 2,99 |
| | Kalium | 0,75 | 2,31 | 3,24 |
| | Calcium | 0,64 | 1,94 | 2,93 |
| 2. | Molybdän | 1,00 | 2,34 | 3,67 |
| | Kobalt | 0,39 | 2,01 | 2,96 |
| | Strontium | 0,76 | 2,43 | 3,11 |
| | Zinn | 0,98 | 1,96 | 4,02 |
| | Brom | 0,97 | 2,23 | 4,10 |
| | Jod | 0,77 | 2,11 | 3,26 |

Wie die Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsmessungen zeigen, ist der Analysenfehler bei mittlerer Schichtdicke am geringsten. Zu niedrige Elementmengen auf der Ronde, etwa unter 5 µg, erhöhen den Analysenfehler durch zu geringe Meßgenauigkeit. Für hohe Schichtdicken auf der Platinunterlage zeigt das Präparat ein inhomogenes Aussehen, was sich auch in den hohen Standardabweichungen, wie Tabelle 11 zeigt, bemerkbar macht. Zu hohe Schichtdicken sind nach Tabelle 11 für die Analysengenauigkeit nachteiliger als eine zu geringe Elementmenge auf der Schicht.

b) Ausbreitungsfläche

Eine weitere Überlegung zeigt, daß auch die Ausbreitungsfläche auf der Ronde einen Einfluß auf den Analysenfehler haben muß. Ist nämlich bei einer konstant gehaltenen Elementmenge die Ausbreitungsfläche sehr gering, erhöht sich die Schichtdicke an den betropften Stellen und die Bedingung der "dünnen Schicht" ist nicht mehr erfüllt.

Bei zu großer Ausbreitungsfläche befindet sich ein Teil der Elementmenge außerhalb des Erfassungsbereiches der anregenden Röntgenstrahlung. Das hat einmal eine Intensitätsminderung zur Folge und damit ein Ansteigen des Analysenfehlers. Außerdem muß im Falle der weiten Ausbreitung eine sehr homogene Verteilung der Elemente auf der Schicht erfolgen, damit nicht bestimmte Elemente stärker als andere Intensitätsverluste durch Anreicherung am Rand der Ronde erleiden. In diesem Falle könnte auch die Verwendung eines inneren Standardes die Unterschiede im Ausbreitungsverhalten nicht ausgleichen. Eine Meßreihe, die den Analysenfehler und die Intensität der Sekundärstrahlung in Abhängigkeit von der Ausbreitungsfläche zeigt, wird im folgenden beschrieben:

Durchführung der Messung:

Das Elementgemisch Ni, Fe, Cr, Mo, Cu und Co wurde bei gleicher Konzentration der Lösung und konstanter Auftropfmenge in drei verschiedenen Ausbreitungsflächen auf die Ronde präpariert. Verschieden große Flächen konnten dadurch erreicht werden, daß die Boraxschicht nur entsprechend weit ausgeschmolzen wurde. Es wurden folgende Ausbreitungsflächen erzeugt:

1.: Kleine Fläche - ca. 0,5 cm Durchmesser

2.: Mittlere Fläche - ca. 1,5 cm Durchmesser

3.: Große Fläche - ca. 2,5 cm Durchmesser

Die gemessenen Impulszahlen für die Elemente des Gemisches auf den drei Ausbreitungsflächen sind in Tabelle 12 a gegenübergestellt. Anschließend wurde eine Reproduzierbarkeitsmessung für die drei Flächengrößen durchgeführt. Dabei wurde wieder eine Verhältnismessung zu einem inneren Standard vorgenommen. Es wurden die folgenden zwei Elementgemische angesetzt:

1. Gemisch: Fe, Cr, Cu, Ni, Mo und Mangan als innerer Standard
2. Gemisch: Co, Ca, Zn, K, Br und Mangan als innerer Standard

Mit beiden Gemischen wurden je 8 Proben für jede der drei verschiedenen Ausbreitungsflächen präpariert, gemessen und die Standardabweichungen errechnet. Tabelle 12 b gibt eine Zusammenfassung der berechneten Standardabweichungen.

Tabelle 12 a: Impulsausbeute in Abhängigkeit von der Ausbreitungsfläche auf der Platinronde
(40 s Meßzeit; kein innerer Standard)

1. Bestandteile des Elementgemisches
2. Impulszahlen
3. Durchmesser der Ausbreitungsfläche ca. 0,5 cm
4. Durchmesser der Ausbreitungsfläche ca. 1,5 - 2 cm
5. Durchmesser der Ausbreitungsfläche ca. 2,5 cm

| 1 | 2 | | |
|---|---|---|---|
| | 3 | 4 | 5 |
| Nickel | 74300 | 73900 | 64300 |
| Eisen | 150000 | 160000 | 142000 |
| Chrom | 50000 | 48000 | 44000 |
| Molybdän | 55000 | 52000 | 43000 |
| Kupfer | 58000 | 57000 | 50000 |
| Kobalt | 10500 | 10200 | 8700 |

Tabelle 12 b: Analysenfehler in Abhängigkeit von der Ausbreitungsfläche auf der Platinronde

(40 s Meßzeit; als innerer Standard: Mangan)

1. Elemente, für die eine Fehlerbestimmung durchgeführt wurde
2. Standardabweichungen in % rel.
3. Durchmesser der Ausbreitungsfläche ca. 0,5 cm
4. Durchmesser der Ausbreitungsfläche ca. 1,5 - 2 cm
5. Durchmesser der Ausbreitungsfläche ca. 2,5 cm
6. Nummer des Gemisches

| | | 2 | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 3 | 4 | 5 |
| 1. | Eisen | 0,84 | 0,50 | 1,00 |
| | Chrom | 0,82 | 0,71 | 1,18 |
| | Kupfer | 0,86 | 0,74 | 1,62 |
| | Nickel | 0,62 | 0,58 | 1,73 |
| | Molybdän | 0,73 | 0,70 | 1,63 |
| 2. | Kobalt | 0,91 | 0,91 | 1,50 |
| | Calcium | 0,63 | 0,55 | 1,65 |
| | Zink | 1,01 | 0,63 | 1,49 |
| | Kalium | 1,11 | 1,09 | 1,32 |
| | Brom | 1,00 | 1,00 | 1,98 |

Obwohl die Höhe der gemessenen Impulse bei Ausweitung der Ausbreitungsfläche absinkt und die mittlere und die kleine Fläche etwa gleiche Intensitäten ergeben, zeigen die berechneten Standardabweichungen, daß die Verwendung einer Ausbreitungsfläche von 1,5 cm vorteilhaft für die Erzielung eines günstigen Analysenfehlers ist. Große Ausbreitungsflächen erfordern ein sehr homogenes Ausbreitungsverhalten, weil ein Teil der Schicht aus dem Erfassungsbereich der anregenden Strahlung gerät. Bei kleinen Flächengrößen ist das Zustandekommen einer dünner Schicht nicht mehr garantiert.

c) pH-Wert der aufgetropften Lösung

Werden die boraxbeschichteten Platinronden mit verschiedenen Analysenlösungen betropft, zeigt sich ein Einfluß des pH-Wertes

der Lösung auf die Homogenität der Ausbreitung auf der Unterlage. Bei der Betrachtung der Ronden machen die getrockneten Proben, die mit sauren Lösungen betropft sind, einen sehr inhomogenen Eindruck. Alkalische Lösungen dagegen ergeben nach dem Auftropfen eine gleichmäßige Oberfläche. Die Abbildungen 25 - 27 zeigen drei Proben, die mit Analysenlösungen verschiedener pH-Werte betropft wurden.

Abbildung 25: Dünnschichtpräparat mit konzentriert - salzsaurer Lösung betropft

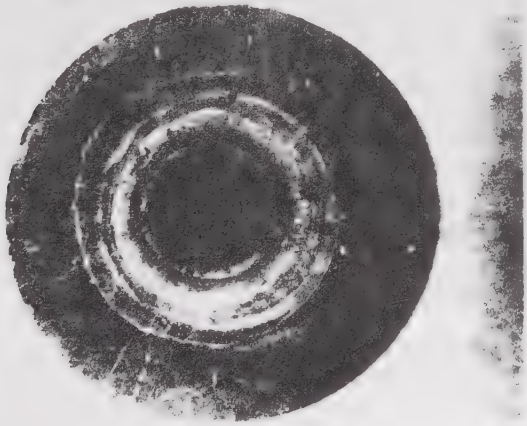


Abbildung 26: Dünnschichtpräparat mit salzsaurer Lösung vom pH ≈ 0 betropft

Abbildung 27: Dünnschichtpräparat mit ammoniakalischer Lösung vom pH ≈ 9 betropft

Der Einfluß der inhomogenen Ausbreitung bei niedrigem pH-Wert auf den Analysenfehler soll im folgenden untersucht werden. Natürlich ist eine möglichst gleichmäßige Ausbreitung zur Erzielung einer hohen Genauigkeit unbedingt erforderlich. Die Wirkung des inneren Standardes beruht zwar darauf, daß sich das Standardelement in gleicher Weise wie die Analysenelemente auf der Ronde ausbreitet und so alle Ungleichmäßigkeiten der dünnen Schicht ausgleicht. Aber bei sauren Lösungen zeigt sich ein deutlicher Chromatographieeffekt auf der Unterlage. Die Elemente ordnen sich in der Schicht also nicht, wie das zur optimalen Wirkungsweise eines inneren Standardes erforderlich ist, homogen in einer gleichmäßigen Schichtdicke, sondern es entstehen konzentrische Ringe aus den verschiedenen aufgetropften Elementen. Saure Analysenlösungen lassen demnach schlechtere Analysenergebnisse erwarten, wie die folgende Meßreihe bestätigt:

Durchführung der Messung:

Zwei Gemische der Elemente Fe, Cr, Cu, Ca, K, Ni, Co, Mn mit Zink als innerem Standard wurden für eine Reproduzierbarkeitsmessung angesetzt. Bei der gleichen Konzentration von 100 mg je Element

in 100 ml Lösung unterschieden sich die beiden Gemische nur durch ihren pH-Wert. Gemisch 1 war stark salzsauer und Gemisch 2 ammoniakalisch. In der alkalischen Lösung war Weinsäure zur Komplexierung der Schwermetallionen zugegeben. Von jedem Gemisch wurden 8 Proben für eine Reproduzierbarkeitsmessung hergestellt. Nach der Messung wurden die Standardabweichungen berechnet und in Tabelle 13 vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 13: Einfluß des pH-Wertes der aufgetropften Analysenlösung auf die Genauigkeit der Bestimmung

(Meßzeit 40 s; Zink als innerer Standard)

1. Im Gemisch befindliche Elemente
2. Für Analysenlösungen mit einem pH-Wert von 1 (salzsauer)
3. Für alkalische Analysenlösungen (pH = 9, ammoniakalisch)
4. Standardabweichungen in % rel.

| | 4 | |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| Eisen | 4,40 | 1,01 |
| Chrom | 6,01 | 0,97 |
| Kupfer | 3,17 | 1,42 |
| Calcium | 4,20 | 0,93 |
| Kalium | 6,01 | 1,14 |
| Nickel | 2,20 | 1,05 |
| Kobalt | 3,65 | 0,97 |
| Mangan | 4,02 | 0,73 |

Die Ergebnisse der Tabelle 13 machen deutlich, daß alkalische Analysenlösungen nach dem Auftropfen und Trocknen reproduzierbare Proben ergeben. Der durch den visuellen Eindruck (Abbildungen 25-27) schon erwartete Genauigkeitsverlust bei mit sauren Lösungen betropfen Ronden hat sich damit bestätigt.

d) Das Ausbreitungsverhalten auf der Ronde

Die bisher gewonnenen Erfahrungen mit dem Auftropfen von Lösungen auf dünne Boraxschichten legen es nahe, das Ausbreitungsver-

halten verschiedener Lösungen genauer zu untersuchen. Die bisherigen Meßreihen haben schon zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Die aufgetropfte Lösung sollte alkalisch sein.
2. Der Durchmesser der Ausbreitungsfläche sollte etwa 1,5 cm betragen.
3. Ein zu konzentriertes Gemisch erzeugt Inhomogenitäten.

Die Bedeutung des Ausbreitungsverhaltens liegt auf der Hand. Einmal beruht das Prinzip des inneren Standardes auf gleichartiger Ausbreitung von Analysenelementen und Standard. Zum anderen können die Vorteile des Dünnschichtprinzips nur dann voll ausgenutzt werden, wenn sich die zu messenden Elemente über eine dem Brennfleck der Röntgenstrahlung entsprechende Fläche in konstanter Schichtdicke ausgebreitet haben.

Um diese Bedingungen zu erfüllen, ist das Lösungsmittel für das zu untersuchende Elementgemisch von großer Bedeutung. Daß Säuren als im allgemeinen sehr geeignete Lösungsmittel hier nicht in Frage kommen, ist schon festgestellt worden.
Die untersuchten Elementgemische bestehen zum größten Teil aus Schwermetallen. Um ein Ausfallen der Hydroxide bei der Herstellung alkalischer Analysenlösungen zu verhindern, wird Ammoniak und für alle Elemente, die keine Amminkomplexe bilden, Weinsäure, ÄDTE oder Citronensäure als zusätzlicher Komplexbildner eingesetzt.
In den folgenden Meßreihen soll zuerst der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Ausbreitung und anschließend das Ausbreitungsverhalten einiger Elementgemische in dem als optimal ermittelten Lösungsmittel untersucht werden.

Durchführung der Untersuchungen:
Für diese Meßreihen wurde die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) eingesetzt. Das zu untersuchende Elementgemisch in einem bestimmten Lösungsmittel wurde auf eine beschichtete Platinronde getropft und getrocknet. Dann wurde der mittlere Teil der präparierten Schicht abgelöst und entfernt, so daß nur noch ein äußerer ringförmiger Teil der ursprünglich aufgetragenen Elementschicht übrigblieb.

Wenn die aufgetropfte Lösung sich gleichmäßig auf der Ronde ausbreitet, muß die quantitative Zusammensetzung der aufgetropften

Lösung und des Probenrandes gleich sein. Mit der AAS wurde die Analysenlösung vor dem Auftropfen analysiert und anschliessend mit der quantitativen Zusammensetzung des abgelösten Probenrandes verglichen. Bei gleicher Zusammensetzung von Probenrand und Analysenlösung ist die Ausbreitung homogen. Ergeben sich unterschiedliche Analysen, liegt inhomogenes Ausbreitungsverhalten vor. In Analogie zur RF wurde auch hier keine Absolutmessung durchgeführt, sondern ein Element als innerer Standard eingesetzt.

Mit dieser AAS-Vergleichsmessung stand ein Verfahren zur Verfügung, mit dem das Ausbreitungsverhalten zahlreicher Elementgemische im Verhältnis zu einem inneren Standard in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht werden konnte. Da das Ablösen der Elementschicht und die AAS-Messung nicht mit großer Genauigkeit durchgeführt werden konnte, wurde jeder angegebene Wert aus acht Einzelmessungen gemittelt.

Messung 1: Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Ausbreitung.

Die Elementgemische:

Gemisch 1: Cu, Mn, Fe, Ni (Ni als innerer Standard)
je Element ca. 500 mg / 100 ml

Gemisch 2: Mo, W, Cr (Cr als innerer Standard)
je Element ca. 600 mg / 100 ml

wurden jeweils in folgenden Lösungsmitteln untersucht:

a): wässerige Lösung mit Weinsäure (3 %) und $NH_3$ ($pH \approx 9$)
b): wässerige Lösung mit Citronensäure (3 %) und $NH_3$ ($pH \approx 9$)
c): wässerige Lösung mit ÄDTE (Komplexon) und $NH_3$ ($pH \approx 9$)
d): wässerige Lösung mit verdünnter HCl ($pH \approx 5$)
e): wässerige Lösung mit konzentrierter HCl ($pH < 0$)
f): wässerige Lösung mit 10 %ige Natronlauge ($pH > 14$)

Von den angegebenen Elementgemischen wurden im zu untersuchenden Lösungsmittel je 10 µl auf 8 Ronden getropft und die beschriebene AAS-Messung durchgeführt.

Die Verhältnisse zum inneren Standard wurden ermittelt und für Gemisch 1 in Tabelle 14 und für Gemisch 2 in Tabelle 15 gegenübergestellt.

Tabellen 14 u. 15: Der Einfluß des Lösungsmittels und des pH-Wertes auf die Homogenität der Ausbreitung auf der Boratfläche.
(AAS-Meßreihe)

Tabelle 14: Ausbreitungsverhalten eines Elementgemisches von Cu, Mn und Fe in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen pH-Werten zu Nickel als innerem Standard

1. Lösungsmittel
a) wässerige Lösung mit Weinsäure (3 %) und $NH_3$
b) wässerige Lösung mit Citronensäure (3 %) und $NH_3$
c) wässerige Lösung mit ÄDTE (Komplexon)
d) wässerige Lösung mit verdünnter HCl
e) wässerige Lösung mit konzentrierter HCl
2. Ungefährer pH-Wert der aufgetropften Lösung

| 1 | 2 | | Verhältniszahl zu Nickel als innerem Standard Cu | Mn | Fe |
|---|---|---|---|---|---|
| a) | 9 | Analyse der aufgetropften Lösung | 1,07 | 1,13 | 0,58 |
| | 9 | Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes | 1,19 | 1,15 | 0,56 |
| b) | 9 | Analyse der aufgetropften Lösung | 1,01 | 0,84 | 0,45 |
| | 9 | Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes | 1,17 | 0,95 | 0,34 |
| c) | 9 | Analyse der aufgetropften Lösung | 0,94 | 1,09 | 0,89 |
| | 9 | Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes | 0,94 | 1,09 | 0,87 |
| d) | 5 | Analyse der aufgetropften Lösung | 1,08 | 1,08 | 1,00 |
| | 5 | Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes | 1,14 | 0,95 | 1,39 |
| e) | <0 | Analyse der aufgetropften Lösung | 1,12 | 1,12 | 1,00 |
| | <0 | Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes | 0,34 -1,87 | 0,63 -1,63 | 0,73 -1,56 |

Tabelle 15: Ausbreitungsverhalten eines Elementgemisches von Mo und W in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen pH-Werten zu Cr als innerem Standard

1. Lösungsmittel
a) wässerige Lösung mit Weinsäure (3 %) und $NH_3$
c) wässerige Lösung mit ÄDTE (Komplexon)
e) wässerige Lösung mit konzentrierter HCl
f) wässerige Lösung mit 10 %iger Natronlauge

2. Ungefährer pH-Wert der aufgetropften Lösung

| 1 | 2 | | Verhältniszahl zu Chrom als innerem Standard | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Mo | W |
| a) | 9 | Analyse der aufgetropften Lösung | 0,71 | 1,36 |
| | | Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes | 0,84 | 0,99 |
| f) | > 14 | Analyse der aufgetropften Lösung | 0,65 | 1,20 |
| | | Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes | 0,42 | 0,65 |
| d) | 9 | Analyse der aufgetropften Lösung | 0,69 | 1,00 |
| | | Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes | 1,43 | 1,68 |
| e) | 0 | Analyse der aufgetropften Lösung | 0,77 | 1,00 |
| | | Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes | 0,93 | 0,91 |

Messung 2: Das Ausbreitungsverhalten verschiedener Elementgemische

Nachdem in der vorangegangenen Messung der Lösungsmitteleinfluß geklärt worden war, sollte anschließend das Ausbreitungsverhalten einiger Elementgemische in Weinsäure/Ammoniak als geeignetstem Lösungsmittel untersucht und in eine Beziehung zur Analysengenauigkeit bei der RF-Messung gesetzt werden. Dazu wurden drei verschiedene Elementgemische mit je einem Element als innerem Standard aufgetropft und das Ausbreitungsverhalten nach der

beschriebenen Methode mit AAS ermittelt. Als Lösungsmittel diente einheitlich das auch bei allen Eichungen mit der RFA verwandte Gemisch von $NH_3$ und Weinsäure. Die mit AAS ermittelten Vergleichswerte, die einen Maßstab für homogene Ausbreitung darstellen, wurden in Tabelle 16 dem bei der RFA-Eichung für ein Element ermittelten Analysenfehler gegenübergestellt.

Elementgemisch 1: (Tabelle 16 a) Fe, Mn, Cr, Mo, Cu, Co, V und Nickel als innerer Standard

Elementgemisch 2: (Tabelle 16 b) Ca, Zn, K, Pb und Nickel als innerer Standard

Elementgemisch 3: (Tabelle 16 c) Hg, Ag, Mg, Bi und Kupfer als innerer Standard

Tabellen 16 a bis c: Ausbreitungsverhalten verschiedener Elementgemische zu einem innerem Standard in weinsäurehaltiger ammoniakalischer Lösung (AAS-Meßreihen)

Tabelle 16 a: Ausbreitungsverhalten des Elementgemisches Fe, Mn, Cr, Mo, Cu, Co und V zu Nickel als innerem Standard

1. Elemente im Gemisch
2. Verhältniszahl zu Nickel als innerem Standard
3. Analyse der aufgetropften Lösung
4. Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes
5. Standardabweichung der Eichung durch Röntgenfluoreszenz in % rel.

| 1 | 2 | | 5 |
|---|---|---|---|
| | 3 | 4 | |
| Eisen | 1,14 | 1,12 | 1,40 |
| Mangan | 1,00 | 1,02 | 2,09 |
| Chrom | 0,72 | 0,86 | 1,05 |
| Molybdän | 1,07 | 1,79 | 4,64 |
| Kupfer | 0,77 | 0,81 | 1,45 |
| Kobalt | 1,02 | 1,05 | 1,15 |
| Vanadin | 1,05 | 1,03 | 2,04 |

Tabelle 16 b: Ausbreitungsverhalten des Elementgemisches Ca, Zn, Pb und K zu Nickel als innerem Standard

1. Elemente im Gemisch
2. Verhältniszahl zu Nickel als innerem Standard
3. Analyse der aufgetropften Lösung
4. Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes
5. Standardabweichung der Eichung durch Röntgenfluoreszenz in % rel.

| 1 | 2 | | 5 |
|---|---|---|---|
| | 3 | 4 | |
| Calcium | 0,99 | 1,05 | 1,43 |
| Zink | 1,07 | 1,09 | 1,20 |
| Kalium | 1,04 | 1,07 | 1,19 |
| Blei | 0,92 | 0,92 | 1,63 |

Tabelle 16 c: Ausbreitungsverhalten des Elementgemisches Hg, Mg, Ag und Bi zu Kupfer als innerem Standard

1. Elemente im Gemisch
2. Verhältniszahl zu Kupfer als innerem Standard
3. Analyse der aufgetropften Lösung
4. Ermittelte Zusammensetzung des Probenrandes
5. Standardabweichung der Eichung durch Röntgenfluoreszenz in % rel.

| 1 | 2 | | 5 |
|---|---|---|---|
| | 3 | 4 | |
| Quecksilber | 1,19 | 1,23 | 1,90 |
| Silber | 0,99 | 1,05 | 1,24 |
| Magnesium | 1,32 | 1,38 | 0,99 |
| Wismut | 1,51 | 1,52 | 1,93 |

Auch hier werden die angegebenen Verhältnisse durch Mittelwertbildung aus acht Einzelmessungen berechnet.
Die Wahl des Lösungsmittels hat auf das Ausbreitungsverhalten eines Elementgemisches auf der boraxbeschichteten Platinunterlage einen starken Einfluß. Tabelle 14 zeigt, daß saure Analysenlösungen kein einheitliches Verhalten bei der Ausbreitung ergeben und damit keine reproduzierbare Probenpräparation ermöglichen. Die beste Übereinstimmung der Analysenwerte zwischen Probenrand und aufgetropfter Lösung erhält man bei der Verwendung von Lösungen mit einem pH-Wert von größer als 5. Schwach saure Lösungen breiten sich zwar schon wesentlich gleichmäßiger

als stark salzsaure Gemische aus, erreichen aber dennoch nicht das homogene Ausbreitungsverhalten der ammoniakalisch komplexierten Analysenlösungen. Bei der Verwendung von ÄDTE als Komplexierungsmittel zeigt sich nach Tabelle 14 die beste Übereinstimmung zwischen Probenrand und aufgetropfter Lösung. Allerdings erweist sich im Verlaufe weiterer Untersuchungen, daß die Verwendung von ÄDTE nur für wenige Elementgemische das Ausfallen der Schwermetallhydroxide verhindern kann und deshalb nicht so universell verwendbar ist wie Weinsäure und Citronensäure, Deshalb wird bei den Experimenten dieser Arbeit als Lösungsmittel für fast alle Elementgemische eine ammoniakalische - weinsäurehaltige Lösung verwendet.

In Tabelle 15 wird das Ausbreitungsverhalten von zwei Elementen im Gemisch untersucht, die bei vorangegangenen Messungen mit RF durch unbefriedigende Genauigkeit schon vermuten ließen, daß sie sich auf der Boratoberfläche ungleichmäßig ausbreiten. Die Ergebnisse von Tabelle 15 bestätigen diesen Verdacht. In keinem der untersuchten Lösungsmittel ergeben sich annehmbare Übereinstimmungen zwischen Analyse des Probenrandes und aufgetropfter Lösung. Da andererseits die für Mo und W mit Weinsäure/Ammoniak beobachtete Ausbreitung gegenüber den anderen untersuchten Lösungsmitteln kein schlechteres Verhalten zeigt, wird auch bei der Analyse dieser Elemente zur Vereinheitlichung der Arbeitsweise eine ammoniakalische-weinsäurehaltigerLösung benutzt.

Aus den Tabellen 16 a bis c läßt sich ersehen, daß die drei hier untersuchten Elementgemische in Weinsäure/Ammoniak tatsächlich ein homogenes Ausbreitungsverhalten auf der Boratoberfläche zeigen. Nur bei dem Element Mo ist wieder Inhomogenität zu beobachten. Die vergleichsweise aufgeführten Analysenfehler aus RF-Messungen liegen bei diesen Elementen dann auch deutlich höher als für alle anderen Elementgemische.
Die Herstellung von Dünnschichtpräparaten bereitet damit keine Schwierigkeiten mehr, so daß nach diesem Verfahren die Analyse zahlreicher Elementgemische mit hoher Genauigkeit gelingt.

## 5.2 Die Optimierung des Boraxtablettenverfahrens

Auch das Boraxtablettenverfahren erfordert zur Erzielung einer hohen Genauigkeit die Einhaltung bestimmter Bedingungen bei der

Präparation der Proben. Die folgenden Untersuchungen sollen zur Festlegung dieser Bedingungen dienen.

a) Homogenität der Schmelze

Grundsätzlich muß bei der Präparation von Boraxtabletten die Probenherstellung zu einer in ihrer Substanz homogenen Tablette führen, deren Oberfläche glatt und eben ist. Dazu ist zunächst die Herstellung einer gut durchgemischten Schmelze erforderlich (39, 47, 65). Der Einfluß der Homogenisierungszeit der Schmelze auf die Analysengenauigkeit wird in der nun folgenden Meßreihe untersucht.

Durchführung der Messung:
Je 25 mg der Elemente Fe, Mn, Cr, Si, Ca, Cu, Al und Se wurden in acht Tiegel eingewogen und mit 10 g Borax/Lithiumfluorid 3 Min. lang aufgeschlossen und während dieser Zeit mit einem Platinspatel gerührt. Anschließend wurden acht Tabletten gegossen. Weitere acht Proben mit dem gleichen Elementgemisch wurden hergestellt, nur betrug hier die Aufschluß- und Rührzeit ca. 20 Min..
Die Ergebnisse der Reproduzierbarkeitsmessungen der je acht Proben sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17: Abhängigkeit des Analysenfehlers von der Rührzeit der Schmelze und damit der Homogenität der Boraxtablette (Meßzeit 40 s)

1. Element des Oxidgemisches
2. Homogenisierungszeit von 3 Min.
3. Homogenisierungszeit von 20 Min.
4. Standardabweichungen in % rel. (aus acht Messungen)

| 1 | 4 | |
|---|---|---|
| | 2 | 3 |
| Eisen | 2,18 | 1,22 |
| Mangan | 1,95 | 0,49 |
| Chrom | 1,58 | 1,06 |
| Silicium | 2,34 | 0,49 |
| Calcium | 1,27 | 0,53 |
| Kupfer | 1,19 | 0,48 |
| Aluminium | 1,98 | 1,01 |
| Selen | 2,03 | 0,78 |

Tabelle 17 zeigt, daß sich bei langer Homogenisierungszeit der Schmelze eine etwa um den Faktor 2 geringere Standardabweichung gegenüber den 3 Min.-Präparaten ergibt. Aus diesem Grunde wird eine Rührzeit von ca. 20 Min. zur Homogenisierung der Schmelzen vorgeschrieben.

b) Vollständigkeit des Aufschlusses

Sind Elementgemische schwer aufschließbar, so ist die angegebene Aufschlußzeit nicht immer ausreichend. Diese Beobachtung kann z.B. bei der Analyse von Schlacken gemacht werden, die große Mengen an Chromoxiden enthalten. Hier ist selbst nach 30 Min. Aufschlußzeit bei intensivem Rühren noch keine vollständig klare Schmelze zu erreichen. In diesem Fall ist die Zugabe eines Peroxids als Oxidationsmittel geeignet. Eine Meßreihe soll den Einfluß der Peroxidzugabe auf die Vollständigkeit des Aufschlusses und damit des Analysenfehlers zeigen.

Durchführung der Messung:
Von einem Elementgemisch, das schweraufschließbare Oxide enthielt, wurden acht Proben ohne Zusatz an Oxidationsmittel und acht Proben mit Zusatz von 1000 mg Bariumperoxid aufgeschlossen und je acht Tabletten hergestellt. Die Elemente des Gemisches waren Mo, Ti, V, Cr, Ca, Si, Cu und Mn (je 25 mg in 10 g Schmelzsubstanz). Mit beiden Reihen von je acht Tabletten wurde eine Reproduzierbarkeitsmessung durchgeführt. Die Standardabweichungen sind in Tabelle 18 gegenübergestellt.

Tabelle 18: Abhängigkeit des Analysenfehlers von der Vollständigkeit des Aufschlusses (Peroxid-Zusatz)
(Meßzeit 40 s)

1. Element des schwer-aufschließbaren Oxidgemisches
2. Aufschluß ohne Zugabe von $BaO_2$ (Boraxtablette trüb)
3. Aufschluß mit Zugabe von 1000 mg $BaO_2$ (Boraxtablette glasklar)
4. Standardabweichungen in % rel. für acht gemessene Boraxtabletten

| 1 | 2 | 3 (4) |
|---|---|---|
| Molybdän | 2,18 | 0,37 |
| Titan | 1,99 | 0,42 |
| Vanadin | 2,01 | 0,67 |
| Chrom | 4,65 | 0,90 |
| Calcium | 1,93 | 0,63 |
| Silicium | 1,42 | 0,73 |
| Kupfer | 1,90 | 0,91 |
| Mangan | 2,03 | 0,65 |

Wie Tabelle 18 zeigt, ergeben die mit Bariumperoxid aufgeschlossenen Proben eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit. Deshalb wird die Verwendung eines Oxidationsmittels bei einer großen Zahl an schwer-aufschließbaren Analysensubstanzen vorgeschrieben.

c) Gießen der Tablette

Ist die Schmelze genügend homogenisiert, kann der Gießvorgang der Tablette beginnen. Dazu ist eine möglichst dünnflüssige Schmelzsubstanz von Vorteil. Durch den Zusatz von geringen Mengen an Lithiumfluorid kann die Viskosität der Schmelze herabgesetzt werden. Aus diesem Grunde ist neben Borax als Aufschlußmittel die Zugabe von ca. 500 mg LiF geeignet (38). Durch Zugabe von wenigen Körnchen KJ zieht sich die Schmelze quecksilberartig zusammen und erleichtert das Ausgießen aus dem Tiegel in die Form.

Außerdem muß zur optimalen Beherrschung des Gießvorganges folgendes beachtet werden: Die Platin/Gold Form muß auf ca. 200-300 Grad C vortemperiert sein; der Gießvorgang muß in einem Zuge erfolgen und darf nicht zum Überlaufen der Form führen; das Abkühlen der gegossenen Probe geschieht möglichst zugfrei auf Asbest.

d) Blaseneinschlüsse in den Tabletten

Abschließend soll eine Erscheinung untersucht werden, die nach dem Gießen der Tabletten häufig zu beobachten ist. Manche Proben neigen zur Bildung von Blasen in ihrer Schmelzmasse. Auch bei größter Sorgfalt entstehen nur selten blasenfreie Proben. Um festzustellen, ob geringe Blasenbildung den Analysenfehler beeinflußt, wurde folgende Meßreihe durchgeführt.

Durchführung der Messung:
Von einem Elementgemisch aus Ca, Cr, Cu, Ti, Al, Mg und Si wurden 16 Proben mit einer Konzentration von ca. 25 mg je Element in 10 g Schmelzsubstanz hergestellt. Von diesen Proben wurden die acht blasenfreiesten herausgesucht und mit ihnen im Vergleich zu den übrigen acht Proben eine Reproduzierbarkeitsmessung durchgeführt. Die Standardabweichungen wurden berechnet und in Tabelle 19 gegenübergestellt.

Tabelle 19: Analysenfehler in Abhängigkeit von Luftblaseneinschlüssen in der Boraxtablette
(Meßzeit 40 s)

1. Element des Oxidgemisches
2. Blasenfreie Proben
3. Leicht blasenhaltige Proben
4. Standardabweichungen in % rel. für acht gemessene Boraxtabletten

| 1 | 4 | |
|---|---|---|
| | 2 | 3 |
| Calcium | 1,02 | 0,93 |
| Chrom | 0,82 | 0,90 |
| Kupfer | 0,38 | 0,62 |
| Titan | 0,71 | 0,82 |
| Aluminium | 0,92 | 0,67 |
| Magnesium | 0,81 | 0,83 |
| Silicium | 0,91 | 0,63 |

Die ermittelten Standardabweichungen zeigen deutlich, daß geringe Blasigkeit keinen negativen Einfluß auf die Analysengenauigkeit hat.
Die Präparation von Boraxtabletten ist damit eingehend untersucht und führt bei Einhaltung aller genannten Bedingungen zu hoher Analysengenauigkeit.

## 6. Fehlerbetrachtung

In den vorangegangenen Abschnitten ist über alle Bedingungen berichtet worden, die zur Herstellung optimal vorbereiteter Dünnschichtpräparate und Boraxtabletten eingehalten werden müssen. Die Fehler bei beiden Verfahren setzen sich aus dem bei jedem einzelnem Präparationsschritt gemachten Fehler zusammen. Eine exakte Betrachtung der Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der Einzelschritte läßt Voraussagen zu, mit welcher Genauigkeit bei einem Analysenverfahren überhaupt gerechnet werden kann. Man wird so nicht dazu verleitet, übertriebene Forderungen an die Genauigkeit von Analysen zu stellen, kann aber andererseits einen noch stark fehlerhaften Schritt erkennen und eventuell verbessern. Im folgenden soll für beide Analysenverfahren die Fehlerfortpflanzung zuerst theoretisch untersucht und dann mit experimentell gewonnenen Standardabweichungen zahlreicher Elementgemische verglichen werden.

### 6.1 Allgemeine Betrachtung der Fehlerfortpflanzung

#### a) Der Meßfehler

In der RFA werden Strahlungsintensitäten gemessen, das heißt, es werden in einer bestimmten Zeit N Impulse registriert. Die Emission der Photonen erfolgt rein statistisch und damit gilt für die Standardabweichung der Impulszählung $S_{Stat} = \sqrt{N}$ (82). Der Meßfehler unterliegt aber nicht nur der Statistik der Entstehung der Impulse, sondern auch der Fehler des Meßgerätes ($S_{App}$) muß mit berücksichtigt werden. Eine Einzelmessung ist dann mit folgendem Fehler behaftet:

$$S_{Stat} = \sqrt{N} \qquad \text{(Gl.1)}$$

$$S_{Meß} = \sqrt{S_{Stat}^2 + S_{App}^2} \qquad \text{(Gl.2)}$$

Bei einer Analyse mit Röntgenfluoreszenz ist aber nicht nur die Bestimmung einer Bruttoimpulsrate, sondern auch die Messung eines Untergrundes erforderlich. Da in den hier behandelten Verfahren der Untergrund durch einfache Messung auf der Linie des

Analysenelementes mit einer Nullprobe ermittelt wird, ergibt sich entsprechend Gl. 1 und 2 der Fehler der Untergrundbestimmung ($S_{UG}$) zu:

$$S_{UG} = \sqrt{N_{UG}} \qquad \text{(Gl.3)}$$

$$S_{Meß(UG)} = \sqrt{S_{UG}^2 + S_{App}^2} \qquad \text{(Gl.4)}$$

Bei der Auswertung wird die Untergrundimpulszahl von der gemessenen Bruttointensität abgezogen und so die Nettointensität ermittelt, die bei Verfahren ohne inneren Standard dem Gehalt des Elementes in der Probe direkt proportional ist. Der Fehler der Nettointensität ($S_N$) berechnet sich dann folgendermaßen:

$$S_N = \sqrt{S_{Meß}^2 + S_{Meß(UG)}^2} \qquad \text{(Gl.5)}$$

Mit Gleichung 5 kann die Standardabweichung der Nettointensität einer charakteristischen Linie ermittelt werden.

b) Der Fehler des Verhältnisses

Das Verfahren mit dünnen Elementschichten macht, wie beschrieben, die Verwendung eines inneren Standardes erforderlich. Außer der Ermittlung der Nettointensität des zu analysierenden Elementes muß hier auch Impulszahl und Untergrund eines Standardelementes bestimmt werden. Dabei entstehen die gleichen Meßfehler, die schon für die Ermittlung der Nettointensität errechnet worden sind (Gl. 1 bis 5). Für die Auswertung des Verfahrens mit dünnen Schichten und innerem Standard wird das Verhältnis der beiden Nettointensitäten gebildet und diese Verhältniszahl in eine Beziehung zum Gehalt des gesuchten Elementes in der Probe gesetzt. Für die Standardabweichung des Verhältnisses ($S_V$) gilt (85):

$$S_V = \frac{1}{I_{ST}^2} \cdot \sqrt{S_N^2 \cdot I_{ST}^2 + S_{N(ST)}^2 \cdot I^2} \qquad \text{(Gl.6)}$$

Nettointensitäten: $I$ und $I_{ST}$

Verhältnis: $V = I / I_{ST}$

Standard: ST

Fehler bei der Ermittlung der Nettointensität: $S_N$

Fehler bei der Ermittlung der Nettointensität des Standardes: $S_{N(ST)}$

Fehler des Verhältnisses der Nettointensitäten: $S_V$

Die Gleichungen 1 bis 6 ermöglichen nun die Ermittlung des Meßfehlers einschließlich Apparatefehler für jeden einzelnen Meßvorgang. Da aber bei der Beurteilung des gesamten Analysenfehlers auch die Probenpräparation eine ausschlaggebende Rolle spielt, verdient der Präparationsfehler eine genaue Betrachtung.

c) Der Präparationsfehler

Die Bedingungen, die zur Einhaltung eines möglichst niedrigen Fehlers bei der Herstellung der Proben eingehalten werden müssen, sind im ersten Teil dieser Arbeit ausführlich untersucht und definiert worden. Bei der mathematischen Betrachtung erweist sich die Errechnung des Anteils, den der Präparationsfehler am gesamten Analysenfehler ausmacht, als relativ einfach. Ist der Meßfehler, bestehend aus Zählstatistik und Apparatefehler, durch Rechnung bzw. Messung ermittelt worden, ergibt sich der Fehler der Probenherstellung durch eine Reproduzierbarkeitsmessung. Der dabei ermittelte Gesamtfehler ($S_{ges}$) steht mit dem Präparationsfehler in folgender mathematischer Beziehung:

$$S_{Präp} = \sqrt{S_{ges}^2 - S_N^2} \qquad (Gl.7)$$

für die Messung ohne inneren Standard und:

$$S_{Präp} = \sqrt{S_{ges}^2 - S_V^2} \qquad (Gl.8)$$

beim Dünnschichtverfahren.

Auch der Fehler bei der Herstellung der Proben setzt sich aus bei zahlreichen Einzelschritten entstehenden Fehlern zusammen.

Für beide Verfahren werden in einer Meßreihe $S_{ges}$ und $S_N$ (bzw. $S_V$) experimentell ermittelt. $S_{Stat}$ wird nach Messung der Impulszahlen mit den Gleichungen 5 und 6 berechnet, wobei hier der Apparatefehler unberücksichtigt bleibt. Die Rechnungen können mit Hilfe eines Kleincomputers (Programma 101, Olivetti) leicht ausgeführt werden. $S_{ges}$ wird experimentell ermittelt. Aus den gegebenen Werten und den bei den Messungen erhaltenen Ergebnissen kann nun mit den angeführten Gleichungen eine umfassende Betrachtung der Fehlerfortpflanzung für Dünnschicht und Boraxtablettenverfahren erfolgen.

## 6.2 Experimentelle Untersuchung der Fehlerfortpflanzung

### a) Fehleraufteilung für das Dünnschichtverfahren

Bei diesem Verfahren setzt sich der Gesamtfehler ($S_{ges}$) aus folgenden Einzelfehlern zusammen:

1. Statistischer Meßfehler (Verhältnis aus Nettointensitäten) ($S_{Stat}$)
2. Apparatefehler (Verhältnis aus Nettointensitäten) ($S_{App}$)
3. Präparationsfehler der Dünnschichtprobe
4. Fehler in der naßchemischen Vorbereitung

3. und 4. ergeben zusammen den erwähnten Präparationsfehler ($S_{Präp}$).

Um jeden Einzelschritt des Verfahrens in seinem Einfluß auf den Gesamtfehler kennenzulernen, wurde eine Meßreihe durchgeführt.

Durchführung der Messung:
Zwei Elementgemische wurden in Lösung gebracht und aufgetropft.

Gemisch 1: je 50 mg Ti, V, Co, W, Ni und 100 mg Cu als innerer Standard in 100 ml Lösung

Gemisch 2: je 50 mg Fe, Mn, Ca, Cr, Si und 100 mg Cu als innerer Standard in 100 ml Lösung

Zuerst wurde von jedem der Gemische je 20 λ auf 20 Ronden getropft, getrocknet und die je 20 Proben einer Reproduzierbarkeitsmessung unterworfen. Anschließend wurde von jedem Gemisch eine Probe präpariert und 20 mal gemessen.

Auswertung der Messung:

Für jedes Element der beiden Gemische wurden die Impulsverhältnisse zum inneren Standard gebildet. Danach wurde die Standardabweichung für die Messung der 20 präparierten Proben berechnet. Damit wurde $S_{ges}$ erhalten und in Tabelle 20 aufgeführt. Die Standardabweichung, berechnet aus der 20fachen Messung einer Probe, ergab den Meßfehler einschließlich Apparatefehler ($S_{Meß}$). (Tabelle 20). Mit dem Kleincomputer Olivetti Programma 101 wurde der statistische Meßfehler des Verhältnisses berechnet und in Tabelle 20 aufgeführt. Nach Gleichung 9 wurde aus $S_{ges}$ und $S_{Meß}$ der Fehler der Probenvorbereitungsmethode ($S_{Präp}$) berechnet und den anderen Standardabweichungen in der Tabelle gegenübergestellt.

Tabelle 20: Aufteilung des Analysenfehlers auf die verschiedenen Arbeitsschritte
(Meßzeit 40 s; Kupfer als innerer Standard)

1. Element des Gemisches
2. Konzentration des Elementes in mg / 100 ml Lösung
3. Anzahl der Einzelmessungen zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit
4. Standardabweichungen in % rel.
5. Statistischer Fehler ($S_{Stat}$) der Messung (berechnet)
6. Meßfehler ($S_{Meß}$) für eine Messung (eine Probe 20mal gemessen)
7. Gesamtfehler ($S_{ges}$) (20 Proben je 1mal gemessen)
8. Probenvorbereitungsfehler ($S_{präp}$) einschließlich Naßchemie

| 1 | 2 | 3 | 4 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Titan | 50 | 20 | 0,75 | 0,81 | 1,28 | 1,00 |
| Vanadin | 50 | 20 | 0,29 | 0,41 | 1,19 | 1,15 |
| Kobalt | 50 | 20 | 0,79 | 0,52 | 1,26 | 1,15 |
| Wolfram | 50 | 20 | 0,47 | 0,59 | 2,48 | 2,41 |
| Nickel | 50 | 20 | 0,26 | 0,33 | 1,52 | 1,50 |
| Eisen | 50 | 20 | 0,43 | 0,46 | 2,02 | 2,00 |
| Mangan | 50 | 20 | 0,65 | 0,45 | 0,83 | 0,62 |
| Calcium | 50 | 20 | 0,35 | 0,43 | 0,94 | 0,83 |
| Chrom | 50 | 20 | 0,65 | 0,73 | 1,09 | 0,81 |
| Silicium | 50 | 20 | 0,99 | 0,80 | 1,47 | 1,23 |

Die errechneten statistischen Meßfehler bewegen sich zwischen 0,3 und 1,0 % rel. Sie sind von der Impulsrate des gemessenen Elementes abhängig und miteinander vergleichbar, weil in

allen Fällen der gleiche innere Standard in gleicher Konzentration verwandt wurde. Der Meßfehler, ermittelt aus der Reproduzierbarkeitsmessung der einen Probe, zeigt einen etwas höheren Wert als der Fehler der Zählstatistik, da hier der Apparatefehler mitgemessen wird. Der statistische Meßfehler fällt wesentlich niedriger aus, wenn mit längeren Zählzeiten gearbeitet wird und damit mehr Impulse erhalten werden. Der Gesamtfehler ($S_{ges}$), gemessen durch die Reproduzierbarkeitsmessung der 20 Proben, zeigt die größte relative Abweichung. Nach Gleichung 9 wird daraus der Fehler ermittelt, der der Probenvorbereitung anhaftet. Dieser Fehler resultiert einmal aus Ungenauigkeiten in der naßchemischen Vorbereitung der Analysenlösungen. Dieser Fehleranteil wird aber relativ gering sein, da die Auftropflösungen in einem einfachen Arbeitsgang hergestellt werden, und deshalb hier höchstens Einwiege-, Pipettier- und Auffüll-Fehler anfallen. Der überwiegende Teil des Präparationsfehlers wird deshalb von Ungenauigkeiten im Ausbreitungsverhalten auf der Ronde bewirkt (siehe Abschnitt 8 d). Hier setzen aus diesem Grunde auch die ausführlichen Untersuchungen zur Erzielung einer hohen Genauigkeit beim Dünnschichtverfahren an. Soll bei einer Analyse höchste Genauigkeit erzielt werden, kann durch mehrfache Messung eines Präparates mit anschließender Mittelwertbildung der Meß- und Apparatefehler erniedrigt werden. Werden für eine Analyse mehrere Proben präpariert und nach der Messung die Werte gemittelt, wird der Anteil des Präparations- am Gesamtfehler herabgesetzt. In beiden Fällen muß allerdings ein wesentlich höherer Zeitaufwand in Kauf genommen werden.

b) Die Fehleraufteilung beim Boraxtablettenverfahren

Bei diesem Verfahren kann aus den angeführten Gründen auf die Verwendung eines inneren Standardes verzichtet werden. Aus diesem Grunde ist der Meßfehler nicht der Fehler eines Verhältnisses, sondern der Fehler einer Nettointensität. Der Gesamtfehler ($S_{ges}$) dieses Verfahrens setzt sich aus den folgenden Einzelabweichungen zusammen.

1. Statistischer Meßfehler
   ($S_{Stat}$)

2. Apparatefehler
   ($S_{App}$)

3. Präparationsfehler der Tablette

4. Fehler beim Einwiegen bzw. der naßchemischen Vorbereitung

3. und 4. ergeben zusammen den erwähnten Präparationsfehler ($S_{Präp}$)

Auch für dieses Verfahren wurde zur Untersuchung der Einzelfehler eine Meßreihe analog zum Dünnschichtverfahren durchgeführt.

Durchführung der Messung:
Von zwei Elementgemischen wurden je 20 Tabletten hergestellt.

Gemisch 1: Je 30 mg Cu, Mn, Ni, Zn und Cr in 10 g Schmelze

Gemisch 2: Je 50 mg K und Si, je 30 mg Ca und Co und 100 mg S in 10 g Schmelze

Die je 20 Tabletten wurden einer Reproduzierbarkeitsmessung unterworfen. Anschließend wurde von jedem Gemisch eine Tablette 20mal auf jeder Linie gemessen.

Auswertung der Messung:
Für alle Elemente wurde aus der Reproduzierbarkeitsmessung der 20 Proben die Standardabweichung und damit der Gesamtfehler ($S_{ges}$) errechnet und in Tabelle 21 aufgeführt. Aus der 20fachen Messung der einzelnen Tablette ergab sich der Meßfehler einschließlich Apparatefehler ($S_{Meß}$). (Tabelle 21). Mit dem Kleincomputer Olivetti Programma 101 wurde der Meßfehler der Zählstatistik ($S_{Stat}$) ausgerechnet und in Tabelle 21 registriert. Nach Gleichung 9 wurde aus $S_{ges}$ und $S_{Meß}$ der Fehler der Probenvorbereitung ermittelt und den anderen Standardabweichungen in der Tabelle gegenübergestellt.

Tabelle 21: Aufteilung des Analysenfehlers auf die verschiedenen Arbeitsgänge ermittelt durch Reproduzierbarkeitsmessungen von Boraxtabletten und durch statistische Berechnungen
(40 s Meßzeit; kein innerer Standard)

1. Element des Gemisches
2. Konzentration des Elementes in mg je 10 g Boraxschmelze
3. Anzahl der Messungen zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit
4. Statistischer Fehler ($S_{Stat}$) der Messung (berechnet)
5. Meßfehler ($S_{Meß}$) für einfache Messung (eine Probe 20mal gemessen)
6. Gesamtfehler ($S_{ges}$) (20 Proben einmal gemessen)
7. Probenvorbereitungsfehler ($S_{präp}$) (berechnet)
8. Standardabweichungen in % rel.

| 1 | 2 | 3 | 8 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Kupfer | 30 | 20 | 0,13 | 0,15 | 0,87 | 0,86 |
| Mangan | 30 | 20 | 0,10 | 0,09 | 0,76 | 0,75 |
| Nickel | 30 | 20 | 0,09 | 0,07 | 0,76 | 0,75 |
| Zink | 30 | 20 | 0,11 | 0,13 | 0,77 | 0,75 |
| Chrom | 30 | 20 | 0,08 | 0,12 | 0,89 | 0,83 |
| Schwefel | 100 | 20 | 0,48 | 0,52 | 0,65 | 0,39 |
| Kalium | 50 | 20 | 0,18 | 0,19 | 0,47 | 0,43 |
| Silicium | 50 | 20 | 0,39 | 0,56 | 0,71 | 0,43 |
| Calcium | 30 | 20 | 0,11 | 0,14 | 0,49 | 0,47 |
| Kobalt | 30 | 20 | 0,09 | 0,11 | 0,61 | 0,60 |

Die errechneten statistischen Meßfehler bewegen sich zwischen 0,1 und 0,5 % rel. Sie sind von der ermittelten Impulsausbeute abhängig und enthalten den Apparatefehler nicht. Die durch 20fache Messung ermittelten $S_{Meß}$ beinhalten dagegen den Apparatefehler und ergeben deshalb etwas höhere Werte als die Fehler der reinen Zählstatistik. Der Gesamtfehler zeigt die höchste Standardabweichung. Daraus berechnet sich nach Gleichung 9 der Fehler, der der Präparation der Proben anhaftet. Dieser Teilfehler ist für die Beurteilung dieses RF-Analysenverfahrens sehr bedeutungsvoll. Beim Boraxtablettenverfahren zeigen sich für die Probenvorbereitung hohe Genauigkeiten, die eine Standardabweichung von 0,9 % rel. nicht übersteigen. Deutlich ist zu

beobachten, daß bei Elementen mit hoher Impulsausbeute der Meßfehler gegenüber dem Präparationsfehler kaum in Erscheinung tritt (Cu, Mn, Ni, Zn, Cr, K, Ca und Co). Bei leichten Elementen werden geringere Impulszahlen gemessen, so daß hier der Meßfehler eine mitbestimmende Rolle spielt. Bei den Elementen S, Si, Ca und K ergeben sich niedrigere Präparationsfehler als bei den schwereren Elementen. Anscheinend gelingt bei diesen Elementen der Aufschluß leichter, und es entstehen homogenere Tabletten. Im ganzen gesehen zeigt das Boraxtablettenverfahren sehr günstige Analysenfehler.

c) Vergleichende Fehlerbetrachtung für beide Verfahren

Die in dieser Arbeit untersuchten Analysenverfahren unterscheiden sich in zwei wesentlichen, den Analysenfehler beeinflussenden Punkten. Einmal wird beim Dünnschichtverfahren die Verwendung eines inneren Standardes vorgeschrieben. Dadurch fallen die Meßfehler für dieses Verfahren, bedingt durch schlechtere Zählstatistik, höher aus als beim Boraxtablettenverfahren, das auf die Verwendung eines Standardes verzichtet. Zum anderen scheint die Präparation der homogenen Proben für das Dünnschichtverfahren größere Schwierigkeiten zu bereiten als bei der Herstellung von Boraxtabletten. Über den Einfluß der Präparationstechnik auf die Genauigkeit der Analyse ist im entsprechenden Kapitel berichtet worden. Um den beim Verfahren mit dünnen Schichten stärker ins Gewicht fallenden Meßfehler zu erniedrigen, wird zweifaches Messen einer Probe vorgeschlagen. Beim Boraxtablettenverfahren würde dieser zusätzliche Schritt keine Verbesserung ergeben, wie aus Tabelle 21 abzulesen ist. Zur Erhöhung der Genauigkeit durch Erniedrigung des Präparationsfehlers bietet sich die Herstellung von zwei Proben je Analyse an. Dadurch erhöht sich allerdings der Zeitbedarf für eine Bestimmung. Bei beiden Verfahren kann jedoch auch ohne doppelte Messung mit einer guten Genauigkeit bei vielen anfallenden Analysenaufgaben gerechnet werden.

## 7. Die Anwendung der untersuchten Verfahren in der Analytik

In den vorangegangenen Abschnitten dieser Arbeit sind Untergrund, innerer Standard, Matrixeinflüsse, die Präparation der Proben und der Analysenfehler für Dünnschicht- und Boraxtablettenverfahren ausführlich untersucht worden. Beide Präparationstechniken dienen zwar dem Ziel, beliebige Elementgemische durch Röntgenfluoreszenz zu bestimmen, dennoch haben sich im Verlauf der Untersuchungen für jedes der beiden Verfahren ganz spezielle optimale Anwendungsbereiche ergeben, die im folgenden beschrieben sind. Anschließend wird dann über eine große Zahl an Eichungen und Analysen berichtet, die mit Dünnschicht- und Boraxtabletten-Verfahren durchgeführt worden sind.

### 7.1 Der optimale Anwendungsbereich für beide Verfahren

#### a) Unterschiede bei der Probenvorbereitung

Liegen Analysensubstanzen zur Bestimmung vor, die leicht löslich sind und für die ein geeignetes Komplexierungsmittel in alkalischen Lösungen existiert, ist eine Bestimmung durch dünne Schichten auf Platinronden möglich. Gelingt von einer Substanz die Herstellung einer vollständig aufgeschlossenen Boraxschmelze, kann mit dem Tablettenverfahren oder der Aufschmelzvariante des Dünnschichtverfahrens gearbeitet werden. Die Herstellung einer Boraxtablette erfordert ungefähr die gleiche Zeit wie die Präparation einer dünnen Elementschicht auf Platin. Nur bei sehr schwer aufschließbaren Substanzen bzw. in alkalischen Medien schlecht löslichen Stoffen ergibt sich für das eine oder andere Verfahren ein zeitlicher Vorteil.

Beim Dünnschichtverfahren sind die Präparate zwar mechanisch stabil, aber selbst im Exsikator ist ihre Aufbewahrung nicht über einen längeren Zeitraum möglich. Die Boraxtabletten sind dagegen nach dem Abkühlen mechanisch stabil und können über längere Zeiträume hinweg im Exsikator aufbewahrt und auch immer wieder zur Messung verwandt werden.

#### b) Unterschiede bei der Messung und Auswertung

Bei der Auswertung und Messung sind für beide Verfahren die deutlichsten Unterschiede festzustellen. Zuerst zeigen Platin- und

Boraxnullprobe sehr verschiedene Ergebnisse bei Untergrundmessungen. Bei leichten Elementen weist die Boraxtablette eine wesentlich niedrigere Streustrahlung als die Platinunterlage auf, so daß bei der Bestimmung von Elementen mit einer Ordnungszahl von kleiner als 20 das Boraxtablettenverfahren bessere Impuls/Untergrund-Verhältnisse ergibt und damit zur Analyse geeigneter ist. Bei Elementen mit höherer Ordnungszahl zeigt das Untergrundspektrum der Boraxnullprobe ca. 10mal so hohe Streustrahlung wie die boraxbeschichtete Platinronde. Deshalb ist hier die Anwendung des Dünnschichtverfahrens von Vorteil. Die Boraxmatrix besteht aus Elementen, die für die RFA nicht mehr erfaßbar sind. Deshalb treten bei Boraxnullproben auch keine störenden Fluoreszenzlinien im Untergrundspektrum auf. Die Platinnullprobe dagegen zeigt ein Spektrum reich an Platinlinien, die bei der Messung der Elemente Se, Bi und W stören. Die Bestimmung von Platin ist mit dem Dünnschichtverfahren selbstverständlich schlecht möglich.

Bei der Untersuchung der Matrixeffekte kommt man zu dem Ergebnis, daß diese unerwünschten Einflüsse bei beiden Verfahren durch geeignete Maßnahmen unterdrückt werden können. Die dazu erforderlichen Bedingungen sind allerdings beim Dünnschichtverfahren wesentlich einfacher einzuhalten als bei der Herstellung von Boraxtabletten. Bei der Präparation einer dünnen Schicht muß nur auf die Begrenzung der maximalen Elementmenge von 20 µg in der Schicht geachtet werden. Soll Matrixfreiheit durch Verdünnen in einer Boraxschmelze erreicht werden, spielt das Absorptionsverhalten der zu analysierenden Elemente eine entscheidende Rolle. Damit erfordert das Boraxtablettenverfahren eine ungefähre Kentniss der qualitativen und auch quantitativen Zusammensetzung der Analysensubstanz vor Beginn der Analyse. Diese Bedingung erschwert besonders die Bestimmung schwerer Elemente, wogegen Analysenmaterialien, bestehend aus leichten Elementen, geringere Schwierigkeiten bei der Bestimmung in Boraxtabletten bereiten.

Das Analysenverfahren mit Boraxtabletten erfordert im Gegensatz zum Dünnschichtverfahren keinen inneren Standard. Dadurch vereinfacht sich hier die Messung und Auswertung. Denn bei einer

Analyse mit dünnen Schichten muß nach Berechnung der Nettointensitäten noch das Verhältnis zum inneren Standard ermittelt werden. Beim Boraxtablettenverfahren dagegen kann die errechnete Nettointensität direkt gegen den Gehalt geeicht werden. Die Einsatzmöglichkeiten beider Verfahren sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Anwendungsgebiete für Dünnschicht- und Boraxtablettenverfahren

\+ geeignet
++ sehr geeignet
\- weniger geeignet
-- ungeeignet

| Analytische Aufgabe | Zur Lösung eignet sich das Verfahren | | |
|---|---|---|---|
| | dünne Schichten | Boraxtabletten | Begründung in Abschnitt: |
| Bestimmung leichter Elemente | - | ++ | 5. und 7. |
| Bestimmung schwerer Elemente | ++ | - | 5. und 7. |
| Analyse unbekannter Zusammensetzung | ++ | - | 7. |
| Analyse bekannter Zusammensetzung | + | + | 7. |
| Serienbestimmungen | + | + | 7. |
| Einzeln auftretende Substanzen | + | - | 7. |
| Analyse der Elemente Se, Bi, W u. Pt | -- | + | 5.1. |
| Analyse der Elemente W, Mo | - | + | 8.1. |
| In Lösung anfallende Proben | ++ | - | 4. |
| In alkalischen Lösungen nicht lösliche Elemente | -- | + | 8.1. |
| In Boraxschmelzen nicht aufschließbare Gemische | + | -- | 8.2. |
| Analysen, die höchste Genauigkeit verlangen | + | ++ | 6. u. 8. u. 9. |
| Oxidische Gemische | + | ++ | 8. |
| Metallische Substanzen | ++ | + | 8. |
| Legierungen | ++ | + | 7. und 8. |

| Analytische Aufgabe | Zur Lösung eignet sich das Verfahren | | |
|---|---|---|---|
| | dünne Schichten | Boraxta-bletten | Begründung in Abschnitt: |
| Schlacken | - | ++ | 7. und 8. |
| Ferrolegierungen | + | + | 7. und 8. |
| Stähle | ++ | + | 7. und 8. |
| Gesteine | - | ++ | 7. und 8. |
| Metallorganische Verbindungen | + | + | 7. und 8. |
| Faktorbestimmung von Salzen | ++ | + | 7. und 8. |

## 7.2 Anwendungsbeispiele für das Dünnschichtverfahren

### a) Eichungen

Um die universelle Anwendbarkeit des RF-Verfahrens mit dünnen Schichten zu zeigen, wurden mit zahlreichen Elementgemischen Eichkurven aufgestellt. Dabei wurden die dünnen Schichten einmal durch Auftropfen von Lösungen und zum anderen durch Auftragen von Boraxschmelzen erzeugt.

Dünne Schichten durch Auftropfen von Lösungen:
Zur Eichung wurden die Elementgemische der Tabelle 23 als Salze abgewogen und in einer bestimmten Konzentration gelöst. Durch Pipettieren wurden ansteigende Konzentrationen in 8 Meßkolben hergestellt und anschließend ein Element als innerer Standard in einer konstanten Menge zugegeben. Für jeden Eichpunkt wurde eine Probe präpariert und gemessen. Eine Nullprobe diente zur Ermittlung der Untergrundimpulszahl. Die Verhältnisse der Nettoimpulszahlen wurden für jeden Eichpunkt errechnet. Auf einem Kleincomputer wurde aus gegebenen Konzentrationen und berechneten Verhältnissen mit einem Korrelationsprogramm die Eichkurve ermittelt. In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Messungen und dieser Rechnungen für 14 Elementgemische aufgeführt. Bei einigen Elementgemischen wurden für jeden Eichpunkt zwei Proben präpariert und beide Proben doppelt gemessen. Die Verhältnisse wurden dann nach Mittelung der Impulszahlen errechnet. Dadurch wurde eine höhere Genauigkeit erzielt.

Tabelle 23: Eichkurven mit Dünnschichtpräparaten (Auftropfverfahren)

(40 s Meßzeit; innerer Standard nach Angabe in Tabelle)

1. Elemente, für die im Gemisch Eichkurven aufgestellt wurden
2. Konzentrationsbereich, in dem die Eichung durchgeführt wurde in mg je Element / 100 ml Eichlösung
3. Unterste Konzentration
4. Oberste Konzentration
5. Zahl der Eichpunkte je Kurve
6. Anzahl der Elemente im Gemisch
7. Steigung der Eichkurve
8. Ordinatenabschnitt der Eichkurve
9. Korrelationskoeffizient
10. Zahl der präparierten Proben je Eichpunkt
11. Standardabweichung der Eichpunkte von der Gerade in % rel.
12. Als innerer Standard verwandtes Element

| | 1 | 3 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gemisch 1 | Co | 250 | | 1600 | 8 | 1 | 0,0179 | 0,1369 | 0,9999 | 1 | 1,05 | Ni |
| Gemisch 2 | Cu | 250 | | 1600 | 8 | 1 | 0,0496 | -0,4771 | 0,9992 | 1 | 2,03 | Ni |
| Gemisch 3 | Cr | 20 | | 500 | 8 | 2 | 0,0135 | 1,2796 | 0,9995 | 1 | 2,03 | Ni |
| | W | 20 | | 500 | 8 | 2 | 0,0125 | 0,2230 | 0,9990 | 1 | 1,76 | Ni |
| Gemisch 4 | Co | 10 | | 125 | 8 | 7 | 0,1348 | 0,2501 | 0,9993 | 1 | 1,78 | Ni |
| | Cu | 10 | | 125 | 8 | 7 | 0,1307 | -0,0595 | 0,9998 | 1 | 0,96 | Ni |
| | Cr | 10 | | 125 | 8 | 7 | 0,0480 | 0,1197 | 0,9996 | 1 | 1,34 | Ni |
| | W | 10 | | 125 | 8 | 7 | 0,109 | 0,174 | 0,9982 | 1 | 3,76 | Ni |
| | Fe | 10 | | 125 | 8 | 7 | 0,031 | 0,0229 | 0,9997 | 1 | 1,45 | Ni |
| | Mo | 10 | | 125 | 8 | 7 | 0,1032 | 0,1872 | 0,9957 | 1 | 3,35 | Ni |
| | Mn | 10 | | 125 | 8 | 7 | 0,0243 | 0,0288 | 0,9996 | 1 | 1,04 | Ni |
| Gemisch 5 | Co | 10 | | 125 | 8 | 8 | 0,1334 | 0,2871 | 0,9998 | 2 | 0,83 | Zn |
| | Cu | 10 | | 125 | 8 | 8 | 0,1314 | -0,0883 | 0,9999 | 2 | 0,62 | Zn |
| | Cr | 10 | | 125 | 8 | 8 | 0,0479 | 0,1236 | 0,9999 | 2 | 0,54 | Zn |
| | W | 10 | | 125 | 8 | 8 | 0,1095 | 0,1754 | 0,9997 | 2 | 1,33 | Zn |
| | Fe | 10 | | 125 | 8 | 8 | 0,0309 | 0,0290 | 0,9999 | 2 | 0,19 | Zn |
| | Mo | 10 | | 125 | 8 | 8 | 0,1034 | 0,1822 | 0,9991 | 2 | 1,45 | Zn |
| | Mn | 10 | | 125 | 8 | 8 | 0,0244 | 0,0257 | 0,9999 | 2 | 0,23 | Zn |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| zu Gemisch 5 | V | 10 | 125 | 8 | 8 | 0,2923 | -1,2964 | 0,9998 | 2 | 0,82 | Zn |
| | Ni | 10 | 125 | 8 | 8 | 0,0663 | 0,2004 | 0,9999 | 2 | 0,30 | Zn |
| Gemisch 6 | Zr | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,1574 | 0,2656 | 0,9993 | 1 | 1,44 | Ni |
| | Su | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,1129 | -0,0281 | 0,9993 | 1 | 1,64 | Ni |
| Gemisch 6 | Zr | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,1573 | 0,2724 | 0,9999 | 2 | 0,40 | Ni |
| | Su | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,1143 | 0,00101 | 0,9998 | 2 | 0,84 | Ni |
| Gemisch 7 | Ce | 20 | 250 | 8 | 3 | 0,3665 | 2,0034 | 0,9976 | 1 | 2,51 | Cu |
| | U | 20 | 250 | 8 | 3 | 0,7223 | -1,6978 | 0,9984 | 1 | 2,48 | Cu |
| | Y | 20 | 250 | 8 | 3 | 1,0488 | -2,1971 | 0,9987 | 1 | 2,09 | Cu |
| Gemisch 8 | Cl | 20 | 250 | 8 | 4 | 0,4320 | 2,6026 | 0,9999 | 1 | 1,51 | Ni |
| | Zn | 20 | 250 | 8 | 4 | 0,4599 | 1,6498 | 0,9999 | 1 | 1,25 | Ni |
| | K | 20 | 250 | 8 | 4 | 2,5697 | 5,6635 | 0,9998 | 1 | 1,89 | Ni |
| | Ca | 20 | 250 | 8 | 4 | 0,3856 | 0,8129 | 0,9999 | 1 | 1,11 | Ni |
| Gemisch 8 | Cl | 20 | 250 | 8 | 4 | 0,4323 | 2,5849 | 0,9999 | 2 | 0,89 | Ni |
| | Zn | 20 | 250 | 8 | 4 | 0,4601 | 1,6501 | 0,9999 | 2 | 0,73 | Ni |
| | K | 20 | 250 | 8 | 4 | 2,5583 | 5,6598 | 0,9999 | 2 | 0,62 | Ni |
| | Ca | 20 | 250 | 8 | 4 | 0,3870 | 0,8201 | 0,9999 | 2 | 0,92 | Ni |
| Gemisch 9 | J | 20 | 250 | 8 | 1 | 0,1072 | 0,3920 | 0,9996 | 1 | 1,32 | K |
| Gemisch 9 | J | 20 | 250 | 8 | 1 | 0,1069 | 0,4203 | 0,9998 | 2 | 1,07 | K |
| Gemisch 10 | Pb | 20 | 250 | 8 | 2 | | | | 1 | 1,60 | Ni |
| | Ag | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,4623 | -0,3625 | 0,9992 | 1 | 1,45 | Ni |
| Gemisch 10 | Pb | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,8404 | -0,4103 | 0,9998 | 2 | 0,66 | Ni |
| | Ag | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,4598 | -0,2982 | 0,9998 | 2 | 0,67 | Ni |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gemisch 11 | Cd | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,0828 | 0,0083 | 0,9993 | 1 | 1,40 | Ni |
| | Sb | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,0983 | 0,2159 | 0,9997 | 1 | 1,06 | Ni |
| Gemisch 11 | Cd | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,0827 | 0,0125 | 0,9998 | 2 | 0,61 | Ni |
| | Sb | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,0974 | 0,2134 | 0,9998 | 2 | 0,88 | Ni |
| Gemisch 12 | Nb | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,2811 | -0,6528 | 0,9999 | 2 | 0,52 | Ni |
| | Ta | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,0651 | -0,4488 | 0,9999 | 2 | 0,60 | Ni |
| Gemisch 13 | As | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,6325 | -1,017 | 0,9995 | 1 | 1,13 | Zn |
| | Tl | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,6299 | -1,009 | 0,9994 | 1 | 1,44 | Zn |
| Gemisch 13 | As | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,6342 | -1,0957 | 0,9997 | 2 | 0,83 | Zn |
| | Tl | 20 | 250 | 8 | 2 | 0,1364 | -0,0768 | 0,9998 | 2 | 0,89 | Zn |
| Gemisch 14 | Ti | 20 | 250 | 8 | 3 | 0,0473 | 0,8024 | 0,9998 | 2 | 0,85 | Ni |
| | Br | 20 | 250 | 8 | 3 | 0,1202 | -0,1927 | 0,9998 | 2 | 0,73 | Ni |
| | Sr | 20 | 250 | 8 | 3 | 0,2712 | 1,1347 | 0,9999 | 2 | 0,44 | Ni |

Dünne Schichten durch Aufschmelzen von Boraxschichten

Mit der Aufschmelzvariante des Dünnschichtverfahrens wurden nur wenige Eichungen durchgeführt. Dazu wurden die in Tabelle 24 aufgeführten Elementgemische in 8 ansteigenden Konzentrationen in Platintiegel eingewogen. Als Substanzen wurden vorwiegend Oxide verwandt. Danach wurde ein Element als innerer Standard in einer konstanten Einwaage zugegeben und das Gemisch mit 10 g Borax und 0,5 g Lithiumfluorid aufgeschlossen. Aus der Schmelzsubstanz wurden mit einem Platinspatel Fäden gezogen. Ein ca. 5 mg schweres Schmelzfadenstück wurde in die Mitte der Ronde aufgeschmolzen. Die Messung und Auswertung erfolgte wie beim Auftropfverfahren. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse der Korrelationsrechnung für 4 Elementgemische aufgeführt.

Tabelle 24: Eichkurven mit Dünnschichtpräparaten (Aufschmelzverfahren)
(40 s Meßzeit; innerer Standard nach Angabe in Tabelle)

1. Elemente, für die im Gemisch Eichkurven aufgestellt wurden
2. Konzentrationsbereich, in dem die Eichung durchgeführt wurde in mg je Element / 10 g Boraxschmelze
3. Unterste Konzentration
4. Oberste Konzentration
5. Zahl der Eichpunkte je Kurve
6. Anzahl der Elemente im Gemisch
7. Steigung der Eichkurve
8. Ordinatenabschnitt der Eichkurve
9. Korrelationskoeffizient
10. Zahl der präparierten Proben je Eichpunkt
11. Standardabweichung der Eichpunkte von der Gerade in % rel.
12. Als innerer Standard verwandtes Element

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gemisch 1 | U | | 10 | 100 | 8 | 1 | 0,6236 | 2,244 | 0,9996 | 1 | 1,55 | Ni |
| Gemisch 2 | Ca | | 5 | 150 | 8 | 2 | 1,298 | 1,627 | 0,9999 | 2 | 0,79 | Co |
| | Cr | | 5 | 150 | 8 | 2 | 9,756 | 1,850 | 0,9999 | 2 | 0,78 | Co |
| Gemisch 3 | Si | | 5 | 200 | 8 | 4 | 1,0320 | 0,1432 | 0,9995 | 1 | 1,99 | Co |
| | Mn | | 5 | 200 | 8 | 4 | 0,9324 | 0,3216 | 0,9996 | 1 | 1,53 | Co |
| | Se | | 5 | 200 | 8 | 4 | 0,4213 | 0,0374 | 0,9990 | 1 | 3,62 | Co |
| | Zr | | 5 | 200 | 8 | 4 | 0,2993 | 0,3210 | 0,9994 | 1 | 1,87 | Co |
| Gemisch 4 | W | | 5 | 200 | 8 | 3 | 1,2403 | 0,0303 | 0,9996 | 1 | 1,34 | Co |
| | Pb | | 5 | 200 | 8 | 3 | 1,1310 | 0,0198 | 0,9997 | 1 | 1,45 | Co |
| | Bi | | 5 | 200 | 8 | 3 | 2,3901 | 0,1234 | 0,9980 | 1 | 5,34 | Co |

b) Analysen mit dem Dünnschichtverfahren

Nach dem Eineichen des Analysenverfahrens mit dünnen Schichten wurden Analysen an folgenden Substanzen durchgeführt:

1. Salzgemische (Tabelle 25)
2. Kupferbestimmung in Bronzen (Tabelle 26)
3. Hochlegierte Stähle (Tabelle 27)
4. Ferrolegierungen (Tabelle 28)
5. Oxidgemische (Tabelle 29)
6. Elektroofenschlacken (Tabelle 30)

Die Analysen der Oxidgemische und der Elektroofenschlacken wurden nach dem Aufschmelzverfahren durchgeführt, in allen anderen Fällen wurde das Auftropfverfahren angewandt. Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 25 - 30 aufgeführt. Für einige Analysenbeispiele wurden die statistischen Meßfehler zum Vergleich berechnet und in den Tabellen den Analysenfehlern gegenübergestellt.

Tabelle 25: Analyse von Salzgemischen mit Dünnschichtpräparaten (40 s Meßzeit; Nickel als innerer Standard)

1. Element des Salzgemisches
2. Gegebene Menge je Element in mg/100 ml
3. Als innerer Standard eingesetztes Element
4. Analysenergebnisse in mg/100 ml
5. Messung 1
6. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.
7. Messung 2
8. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.
9. Statistischer Meßfehler in % rel. (berechnet)

| 1 | 2 | 3 | 4 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Mangan | 31,25 | Ni | 31,2 | - 0,16 | 31,3 | + 0,16 | 0,97 |
| | 43,75 | | 43,9 | + 0,34 | 44,0 | + 0,57 | 0,84 |
| | 93,75 | | 94,2 | + 0,48 | 94,1 | + 0,37 | 0,50 |
| | 112,50 | | 111,6 | - 0,80 | 112,3 | - 0,17 | 0,41 |
| Eisen | 31,25 | Ni | 31,3 | + 0,16 | 31,4 | + 0,48 | 1,03 |
| | 43,75 | | 43,5 | - 0,80 | 43,4 | - 0,57 | 0,85 |
| | 93,75 | | 93,3 | - 0,48 | 93,0 | - 0,80 | 0,49 |
| | 112,50 | | 112,2 | - 0,26 | 112,7 | - 0,17 | 0,40 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Wolfram | 31,25 | Ni | 31,1 | - 0,48 | 31,2 | - 0,16 | 0,99 |
| | 43,75 | | 43,6 | - 0,34 | 43,8 | + 0,12 | 0,77 |
| | 93,75 | | 93,7 | - 0,05 | 95,3 | 1,65 | 0,39 |
| | 112,50 | | 111,4 | - 0,97 | 112,5 | 0,00 | 0,32 |
| Molybdän | 31,25 | Ni | 31,6 | + 1,12 | 31,6 | + 1,12 | 0,70 |
| | 43,75 | | 43,5 | - 0,57 | 43,7 | - 0,11 | 0,59 |
| | 93,75 | | 95,3 | + 1,65 | 93,1 | - 0,69 | 0,36 |
| | 112,50 | | 111,4 | - 0,97 | 112,1 | - 0,35 | 0,30 |
| Kobalt | 31,25 | Ni | 31,4 | + 0,48 | 31,0 | - 0,80 | 1,78 |
| | 43,75 | | 43,7 | - 0,11 | 43,9 | + 0,34 | 1,10 |
| | 93,75 | | 93,8 | + 0,05 | 93,6 | - 0,16 | 0,90 |
| | 112,50 | | 112,9 | + 0,35 | 112,4 | - 0,08 | 0,73 |
| Kupfer | 31,25 | Ni | 31,3 | + 0,16 | 31,2 | - 0,16 | 0,61 |
| | 43,75 | | 43,5 | - 0,57 | 43,8 | + 0,11 | 0,45 |
| | 93,75 | | 93,7 | - 0,05 | 93,4 | - 0,37 | 0,35 |
| | 112,50 | | 113,0 | + 0,44 | 112,8 | + 0,26 | 0,29 |
| Chrom | 31,25 | Ni | 31,3 | + 0,16 | 31,3 | + 0,16 | 1,29 |
| | 43,75 | | 43,6 | - 0,34 | 43,7 | - 0,12 | 0,80 |
| | 93,75 | | 94,0 | + 0,26 | 93,9 | + 0,16 | 0,55 |
| | 112,50 | | 113,2 | + 0,62 | 113,1 | + 0,53 | 0,49 |

Tabelle 26: Bestimmung des Kupfergehaltes in Bronzen mit Dünnschichtpräparaten
(40 s Meßzeit; Mangan als innerer Standard)

1. Gegebene Werte für den Cu-Gehalt von 5 Bronzen (naßchemisch durch Elektrolyse mit einem Analysenfehler von ca. ± 0,3 % rel.)
2. Gefundene Werte in %
3. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.
4. Statistischer Meßfehler in % rel. (berechnet)

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| 59,02 % | 58,89 | - 0,22 | 0,18 |
| | 58,35 | - 1,13 | |
| | 58,72 | - 0,50 | |
| | 58,49 | - 0,89 | |
| 81,58 % | 81,35 | - 0,28 | 0,17 |
| | 81,42 | - 0,19 | |
| | 81,65 | + 0,09 | |
| | 81,78 | + 0,25 | |
| 82,53 % | 82,37 | - 0,19 | 0,17 |
| | 82,33 | - 0,24 | |
| | 82,51 | - 0,02 | |
| | 82,74 | + 0,25 | |
| 87,83 % | 88,11 | + 0,32 | 0,17 |
| | 88,42 | + 0,67 | |
| | 88,00 | + 0,19 | |
| | 88,63 | + 0,91 | |
| 89,21 % | 89,53 | + 0,36 | 0,17 |
| | 89,62 | + 0,45 | |
| | 89,31 | + 0,11 | |
| | 89,40 | + 0,22 | |

Tabelle 27: Analyse von Cr, Ni und Mn in hochlegierten Analysenkontrollprobenstählen mit Dünnschichtpräparaten (40 s Meßzeit; Kupfer als innerer Standard)

1. Analysen-Kontrollproben Nr.
2. Analysiertes Element
3. Gegebener Gehalt in %
4. Analysengenauigkeit der gegebenen Werte (Abweichung in % rel.)
5. Analysenergebnisse
6. Messung 1 - gefunden
7. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.
8. Messung 2 - gefunden
9. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.

| | | | | 5 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 1. | Nickel | 13,31 | ± 0,1 | 13,10 | - 1,57 | 13,08 | - 1,42 |
| | Chrom | 16,97 | ± 1,0 | 16,70 | - 1,59 | 16,60 | - 2,18 |
| | Mangan | 1,39 | ± 0,3 | 1,40 | + 0,72 | 1,38 | - 0,72 |
| 2. | Nickel | 5,58 | ± 0,1 | 5,60 | + 0,36 | 5,63 | + 0,89 |
| | Chrom | 18,05 | ± 1,0 | 18,00 | - 0,27 | 18,09 | + 0,22 |
| | Mangan | 8,45 | ± 0,3 | 8,50 | + 0,58 | 8,42 | - 0,35 |
| 3. | Nickel | 10,63 | ± 0,1 | 10,60 | - 0,18 | 10,69 | + 0,56 |
| | Chrom | 18,50 | ± 1,0 | 18,30 | - 1,08 | 18,42 | - 0,65 |
| | Mangan | 1,43 | ± 0,3 | 1,41 | - 1,42 | 1,39 | - 2,82 |
| 4. | Nickel | 10,49 | ± 0,1 | 10,40 | - 0,82 | 10,60 | + 1,04 |
| | Chrom | 17,56 | ± 1,0 | 17,40 | - 0,91 | 17,51 | - 0,28 |
| | Mangan | 1,53 | ± 0,3 | 1,52 | - 0,66 | 1,49 | - 2,70 |
| 5. | Nickel | - | - | - | - | - | - |
| | Chrom | 12,66 | ± 1,0 | 12,80 | + 1,10 | 12,81 | + 1,17 |
| | Mangan | - | - | - | - | - | - |
| 6. | Nickel | - | - | - | - | - | - |
| | Chrom | 4,23 | ± 1,0 | 4,22 | - 0,24 | 4,19 | - 0,95 |
| | Mangan | - | - | - | - | - | - |
| 7. | Nickel | - | - | - | - | - | - |
| | Chrom | - | - | - | - | - | - |
| | Mangan | 12,68 | ± 0,3 | 12,51 | - 1,25 | 12,61 | - 0,55 |

Tabelle 28: Analyse von Ferrolegierungen durch Präparierung dünner Schichten auf Platin-Ronden
(40 s Meßzeit; Nickel als innerer Standard; zweifache Messung - gemittelt)

1. Gegebener Wert in %
2. Genauigkeit der gegebenen Werte in % rel.
3. Gefundener Wert in %
4. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.
5. Statistischer Meßfehler - berechnet

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
|---|---|---|---|---|---|
| Ferromolybdän | 68,28 | ± 0,50 | 68,10 | - 0,26 | 0,23 |
| (Mo-Bestimmung) | 68,16 | ± 0,50 | 67,80 | - 0,53 | |
| | 67,36 | ± 0,50 | 67,50 | + 0,20 | |
| | 67,56 | ± 0,50 | 67,20 | - 0,53 | |
| | 67,88 | ± 0,50 | 67,20 | - 1,00 | |
| | 68,16 | ± 0,50 | 67,50 | - 0,95 | |
| | 67,22 | ± 0,50 | 67,00 | - 0,33 | |
| | 68,78 | ± 0,50 | 68,10 | - 0,98 | |
| | 69,04 | ± 0,50 | 69,19 | + 0,18 | |
| | 70,38 | ± 0,50 | 70,57 | + 0,45 | |
| | 70,64 | ± 0,50 | 71,04 | + 0,56 | |
| | 71,45 | ± 0,50 | 71,22 | - 0,32 | |
| | 70,65 | ± 0,50 | 70,31 | - 0,50 | |
| Ferromangan | 86,80 | ± 0,50 | 86,81 | + 0,007 | 0,23 |
| (Mn-Bestimmung) | 85,56 | ± 0,50 | 85,49 | - 0,08 | |
| | 84,89 | ± 0,50 | 85,09 | + 0,23 | |
| | 86,58 | ± 0,50 | 86,48 | - 0,12 | |
| | 85,16 | ± 0,50 | 85,28 | + 0,15 | |
| Ferrovanadin | 79,19 | ± 0,50 | 78,75 | - 0,55 | 0,28 |
| (V-Bestimmung) | 79,20 | ± 0,50 | 78,91 | - 0,30 | |
| | 77,10 | ± 0,50 | 77,28 | + 0,24 | |
| | 78,44 | ± 0,50 | 78,20 | - 0,30 | |
| | 78,51 | ± 0,50 | 78,25 | - 0,35 | |

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ferrotitan | 80,58 | ± 0,50 | 80,76 | + 0,20 | 0,20 |
| (Ti-Bestimmung) | 81,63 | ± 0,50 | 81,40 | - 0,29 | |
| | 79,95 | ± 0,50 | 79,31 | - 0,45 | |
| | 80,03 | ± 0,50 | 80,47 | + 0,56 | |
| | 82,00 | ± 0,50 | 81,68 | - 0,40 | |
| Ferrowolfram | 78,35 | ± 0,50 | 78,43 | + 0,10 | 0,25 |
| (W-Bestimmung) | 79,19 | ± 0,50 | 79,01 | - 0,23 | |
| | 77,19 | ± 0,50 | 77,34 | + 0,21 | |
| | 76,95 | ± 0,50 | 77,27 | + 0,43 | |
| | 79,53 | ± 0,50 | 79,30 | - 0,30 | |

Tabelle 29: Analyse von Oxidgemischen nach dem Dünnschichtverfahren (Aufschmelzvariante)
(40 s Meßzeit; Nickel als innerer Standard)

1. Element des Oxidgemisches
2. Gegebener Wert (in mg/10 g Schmelze)
3. Gefundener Wert (in mg/10 g Schmelze)
4. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.
5. Statistischer Meßfehler in % rel. (berechnet)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Calcium | 4,66 | 4,60 | - 1,28 | 1,15 |
| | 16,40 | 16,44 | + 0,24 | 0,76 |
| | 16,40 | 16,48 | + 0,52 | 0,76 |
| | 27,18 | 27,25 | + 0,27 | 0,33 |
| | 27,18 | 27,28 | + 0,08 | 0,33 |
| | 30,25 | 30,18 | - 0,22 | 0,29 |
| | 30,25 | 30,19 | - 0,21 | 0,29 |
| | 40,81 | 40,44 | - 0,89 | 0,23 |
| | 40,81 | 40,99 | + 0,40 | 0,23 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Chrom | 2,94 | 2,90 | - 1,36 | 1,78 |
| | 2,94 | 2,91 | - 1,15 | 1,78 |
| | 7,93 | 7,94 | + 0,22 | 1,03 |
| | 7,93 | 7,96 | + 0,35 | 1,03 |
| | 15,39 | 15,29 | - 0,60 | 0,72 |
| | 15,39 | 15,41 | + 0,13 | 0,72 |
| | 21,29 | 21,13 | - 0,71 | 0,61 |
| | 21,29 | 21,34 | + 0,25 | 0,61 |
| Uran | 23,50 | 24,11 | + 2,61 | 1,22 |
| | 60,58 | 59,24 | - 2,20 | 0,90 |
| | 77,19 | 77,42 | + 0,29 | 0,59 |
| | 98,51 | 99,01 | + 0,52 | 0,31 |
| | 23,50 | 23,00 | - 2,10 | 1,22 |
| | 60,58 | 61,05 | + 0,79 | 0,90 |
| | 77,19 | 78,09 | + 1,16 | 0,59 |
| | 98,51 | 97,63 | - 0,88 | 0,31 |

Tabelle 30: Analyse von Elektroofenschlacken (Ca und Cr Bestimmung durch Herstellung dünner Schichten auf Platinronden - Aufschmelzvariante)
(40 s Meßzeit; Zink als innerer Standard)

1. Gegebener Gehalt in %
2. Analysenfehler der gegebenen Werte in % abs.
3. Gefundener Wert in %
4. Abweichung vom gegebenen Wert in % abs.

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Calcium | 31,93 | 1,00 | 32,66 | - 0,73 |
| | 26,61 | 1,00 | 27,39 | + 0,78 |
| | 23,96 | 1,00 | 22,69 | - 1,27 |
| | 10,46 | 0,70 | 11,01 | + 0,55 |
| | 13,49 | 0,70 | 13,32 | - 0,17 |
| | 15,59 | 0,70 | 16,11 | + 0,52 |
| | 13,49 | 0,70 | 13,74 | + 0,25 |
| | 3,61 | 0,50 | 3,80 | + 0,19 |
| | 33,93 | 1,00 | 32,90 | - 1,03 |

| | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| | 27,76 | 1,00 | 26,23 | - 1,53 |
| | 15,59 | 0,70 | 16,01 | + 0,42 |
| | 21,96 | 1,00 | 22,85 | + 0,89 |
| | 18,25 | 0,70 | 19,00 | + 0,75 |
| | 15,97 | 0,70 | 16,54 | + 0,57 |
| | 34,22 | 1,00 | 33,89 | - 0,33 |
| | 21,96 | 1,00 | 22,54 | + 0,58 |
| Chrom | 2,66 | 0,50 | 2,65 | - 0,01 |
| | 3,88 | 0,50 | 4,10 | + 0,22 |
| | 7,94 | 0,50 | 7,54 | - 0,40 |
| | 12,21 | 0,70 | 13,00 | + 0,79 |
| | 14,87 | 0,70 | 14,54 | - 0,33 |
| | 15,39 | 0,70 | 15,87 | + 0,48 |
| | 14,87 | 0,70 | 15,36 | + 0,49 |
| | 16,96 | 0,70 | 16,37 | - 0,59 |
| | 5,62 | 0,50 | 5,80 | + 0,22 |
| | 5,28 | 0,50 | 5,20 | - 0,08 |
| | 15,39 | 0,70 | 15,90 | + 0,51 |
| | 14,39 | 0,70 | 14,44 | + 0,05 |
| | 12,95 | 0,70 | 12,76 | - 0,19 |
| | 17,74 | 0,70 | 16,99 | - 0,75 |
| | 1,66 | 0,50 | 1,58 | - 0,08 |
| | 14,39 | 0,70 | 14,89 | + 0,50 |

## 7.3 Anwendungsbeispiele für das Boraxtablettenverfahren

### a) Eichungen

Für die 4 Elementgemische der Tabelle 31 wurden Boraxeichtabletten präpariert. Dazu wurde das jeweils zu eichende Gemisch in ansteigenden Konzentrationen in Platintiegel eingewogen. Als Eichsubstanzen wurden die Oxide der Elemente gewählt. Nach dem Aufschluß mit 10 g Borax und 0,5 g Lithiumfluorid wurde die flüssige und homogene Schmelze in eine Platin/Gold-Form zu einer meßfertigen Tablette gegossen. Für jedes Elementgemisch wurden 8 Eichproben hergestellt. Die Nettointensitäten für jedes Element wurden, wie üblich, aus der Brutto- und Untergrundimpulszahl ermittelt. Die Auswertung erfolgte wie beim Dünnschichtverfahren

mit einem Kleincomputer durch ein Korrelationsprogramm. Die Ergebnisse der Korrelationsrechnung sind in Tabelle 31 zusammengefaßt.

Tabelle 31: Eichungen mit Boraxtabletten
(40 s Meßzeit)

1. Elemente, für die im Gemisch Eichkurven aufgestellt wurden
2. Konzentrationsbereich, in dem die Eichung durchgeführt wurde in mg je Element / 10 g Boraxschmelze
3. Unterste Konzentration
4. Oberste Konzentration
5. Zahl der Eichpunkte je Kurve
6. Anzahl der Elemente im Gemisch
7. Steigung der Eichkurve
8. Ordinatenabschnitt der Eichkurve
9. Korrelationskoeffizient
10. Zahl der präparierten Proben je Eichpunkt
11. Standardabweichung der Eichpunkte von der Gerade in % rel.

| | 1 | 2 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Gemisch 1 | Fe | 5 | 100 | 8 | 5 | 0,4320 | 0,9918 | 0,9992 | 1 | 1,53 |
| | Mn | 5 | 100 | 8 | 5 | 1,6020 | 0,1271 | 0,9993 | 1 | 1,03 |
| | Cr | 5 | 100 | 8 | 5 | 2,5760 | -0,0689 | 0,9996 | 1 | 1,67 |
| | Si | 10 | 200 | 8 | 5 | 0,8513 | -0,9773 | 0,9989 | 1 | 1,59 |
| | Ca | 5 | 150 | 8 | 5 | 1,6470 | 0,3728 | 0,9994 | 1 | 1,37 |
| Gemisch 2 | K | 10 | 150 | 8 | 4 | 1,4653 | 7,8919 | 0,9993 | 1 | 2,04 |
| | Cu | 10 | 150 | 8 | 4 | 0,3411 | 0,3358 | 0,9992 | 1 | 1,85 |
| | Zn | 10 | 150 | 8 | 4 | 0,6744 | 1,0643 | 0,9995 | 1 | 1,59 |
| | Cl | 20 | 250 | 8 | 4 | 0,5097 | -1,3639 | 0,9995 | 1 | 1,07 |
| Gemisch 3 | Co | 5 | 100 | 8 | 3 | 1,3203 | -0,1362 | 0,9995 | 1 | 1,82 |
| | Ni | 5 | 100 | 8 | 3 | 0,9213 | 0,0135 | 0,9993 | 1 | 1,34 |
| | V | 10 | 150 | 8 | 3 | 0,4320 | 0,4322 | 0,9992 | 1 | 1,77 |
| Gemisch 4 | Mg | 20 | 200 | 8 | 3 | 0,1301 | 1,1090 | 0,9993 | 1 | 1,22 |
| | Al | 20 | 200 | 8 | 3 | 0,1642 | -0,2818 | 0,9995 | 1 | 1,34 |
| | Ti | 10 | 100 | 8 | 3 | 0,1265 | 1,1089 | 0,9992 | 1 | 1,68 |

b) Analysen

Mit den Eichdaten der Tabelle 31 wurden folgende Substanzen analysiert:

1. Salzgemische (Tabelle 32)
2. Ferromolybdän (Tabelle 33)
3. Elektroofenschlacken (Tabelle 34)
4. Dachstaub aus einem Stahlwerk (Tabelle 35)

Die Analysenergebnisse und die Analysenfehler sind in den Tabellen 32-35 aufgeführt. Für einige Analysen wurden die statistischen Meßfehler berechnet und in die Tabellen zum Vergleich aufgenommen.

Tabelle 32: Analyse von Salzgemischen durch Herstellung von Boraxtabletten
(40 s Meßzeit)

1. Element des Gemisches
2. Eingewogene Menge in mg / 10 g Schmelze
3. Gefundener Gehalt in mg / 10 g Schmelze
4. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.
5. Statistischer Meßfehler in % rel. (berechnet)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Aluminium | 26,46 | 26,16 | - 1,10 | 1,10 |
| | 39,69 | 39,68 | - 0,01 | 0,99 |
| | 35,28 | 35,37 | + 0,27 | 0,99 |
| | 44,10 | 44,21 | + 0,26 | 0,96 |
| | 17,64 | 17,68 | + 0,23 | 1,22 |
| | 8,82 | 8,90 | + 0,90 | 1,51 |
| | 1,76 | 1,77 | + 0,96 | 3,01 |
| | 90,00 | 91,24 | + 1,37 | 0,45 |
| | 40,00 | 39,59 | - 1,00 | 0,98 |
| | 140,00 | 142,50 | + 1,84 | 0,30 |
| | 20,00 | 20,29 | + 1,45 | 1,20 |
| Magnesium | 30,15 | 30,57 | + 1,41 | 3,01 |
| | 15,07 | 15,04 | - 0,18 | 3,78 |
| | 6,91 | 6,86 | - 0,66 | 4,43 |
| | 220,00 | 219,10 | - 0,39 | 0,98 |
| | 110,00 | 108,70 | - 1,17 | 1,30 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| | 80,00 | 78,50 | - 1,86 | 1,76 |
| | 90,00 | 91,55 | + 1,72 | 1,68 |
| | 160,00 | 156,80 | - 2,02 | 1,09 |
| Calcium | 10,00 | 10,08 | + 0,83 | 1,13 |
| | 15,00 | 15,26 | + 1,74 | 1,00 |
| | 25,01 | 24,82 | - 0,74 | 0,49 |
| | 40,02 | 39,88 | - 0,35 | 0,21 |
| | 16,67 | 16,66 | - 0,005 | 0,99 |
| | 28,58 | 28,53 | - 0,16 | 0,44 |
| | 23,82 | 23,84 | + 0,06 | 0,50 |
| | 30,01 | 29,64 | - 1,22 | 0,43 |
| | 20,01 | 19,72 | - 1,43 | 0,51 |
| Silicium | 7,48 | 7,45 | - 0,32 | 1,53 |
| | 9,81 | 9,77 | - 0,40 | 1,42 |
| | 12,15 | 12,09 | - 0,44 | 1,11 |
| | 20,10 | 20,00 | - 0,48 | 0,98 |
| | 120,00 | 120,90 | + 0,79 | 0,31 |
| | 200,00 | 200,40 | + 0,21 | 0,20 |
| | 150,00 | 149,40 | - 0,38 | 0,28 |
| | 60,00 | 60,33 | + 0,56 | 0,61 |
| | 100,00 | 100,71 | + 0,71 | 0,40 |
| | 70,00 | 69,36 | - 0,91 | 0,57 |
| Chrom | 16,64 | 16,77 | + 0,83 | 0,49 |
| | 20,80 | 20,85 | + 0,28 | 0,41 |
| | 120,00 | 120,30 | + 0,25 | 0,08 |
| | 100,00 | 99,70 | - 0,30 | 0,10 |
| | 70,00 | 70,30 | + 0,43 | 0,15 |
| | 12,13 | 12,08 | - 0,34 | 0,56 |
| | 17,36 | 17,20 | - 0,92 | 0,48 |
| | 20,80 | 20,90 | + 0,48 | 0,41 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Titan | 17,98 | 18,15 | + 0,98 | 0,32 |
| | 23,98 | 24,22 | + 1,03 | 0,29 |
| | 70,00 | 69,93 | - 0,08 | 0,10 |
| | 90,00 | 90,67 | + 0,74 | 0,09 |
| | 120,00 | 120,82 | + 0,69 | 0,07 |
| | 100,00 | 99,37 | - 0,62 | 0,08 |
| | 20,00 | 19,90 | - 0,47 | 0,30 |
| | 19,98 | 20,39 | + 2,05 | 0,30 |
| Eisen | 4,46 | 4,51 | - 1,18 | 0,62 |
| | 6,99 | 7,07 | + 1,18 | 0,59 |
| | 13,98 | 14,06 | + 0,63 | 0,41 |
| | 16,31 | 16,60 | + 1,77 | 0,35 |
| | 20,98 | 20,85 | - 0,58 | 0,31 |
| | 20,00 | 19,87 | - 0,62 | 0,31 |
| | 30,00 | 30,35 | + 1,19 | 0,27 |
| | 60,00 | 60,62 | + 1,04 | 0,15 |
| | 20,28 | 20,40 | + 0,60 | 0,31 |
| | 39,86 | 39,36 | - 1,24 | 0,20 |
| | 14,68 | 14,44 | - 1,61 | 0,37 |
| | 9,79 | 9,76 | - 0,25 | 0,47 |
| Mangan | 2,10 | 2,10 | 0,00 | 0,58 |
| | 6,31 | 6,30 | - 0,16 | 0,41 |
| | 12,63 | 12,50 | - 1,03 | 0,32 |
| | 18,95 | 19,20 | + 1,32 | 0,25 |
| | 14,74 | 14,60 | - 0,95 | 0,29 |
| | 15,00 | 15,08 | + 0,57 | 0,29 |
| | 20,00 | 20,07 | + 0,36 | 0,23 |
| | 30,00 | 29,76 | - 0,77 | 0,19 |
| | 60,00 | 59,33 | - 1,10 | 0,09 |
| | 120,00 | 119,20 | - 0,66 | 0,01 |
| | 100,00 | 101,40 | + 1,43 | 0,05 |
| | 30,34 | 30,13 | - 0,69 | 0,19 |
| | 15,17 | 15,28 | + 0,72 | 0,29 |
| | 34,76 | 35,12 | + 1,05 | 0,18 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Kupfer | 40,48 | 40,08 | - 0,96 | 0,20 |
| | 50,30 | 50,37 | + 0,16 | 0,18 |
| | 25,39 | 25,48 | + 0,37 | 0,31 |
| | 35,04 | 35,63 | + 1,68 | 0,26 |
| | 30,12 | 30,29 | + 0,56 | 0,29 |
| | 58,17 | 58,09 | - 0,14 | 0,16 |
| Chlor | 15,12 | 15,06 | - 0,33 | 0,68 |
| | 15,69 | 15,42 | - 1,41 | 0,68 |
| | 27,15 | 26,93 | - 0,80 | 0,52 |
| | 36,43 | 36,79 | + 1,01 | 0,48 |
| | 46,93 | 47,07 | + 0,31 | 0,42 |
| | 18,69 | 18,92 | + 1,23 | 0,39 |
| Kalium | 20,61 | 20,71 | + 0,52 | 0,61 |
| | 29,94 | 29,64 | - 0,97 | 0,58 |
| | 40,17 | 40,53 | + 0,89 | 0,42 |
| | 51,76 | 52,39 | + 1,22 | 0,32 |
| | 35,40 | 34,73 | - 1,88 | 0,50 |
| | 10,52 | 10,39 | - 1,23 | 0,85 |
| Zink | 25,37 | 25,35 | - 0,08 | 0,21 |
| | 29,92 | 29,59 | - 1,10 | 0,19 |
| | 35,05 | 35,31 | + 0,75 | 0,15 |
| | 40,53 | 40,87 | + 0,85 | 0,13 |
| | 50,08 | 49,83 | - 0,49 | 0,11 |
| | 15,15 | 15,09 | - 0,39 | 0,29 |

Tabelle 33: Analyse von Ferromolybdän durch Herstellung von Boraxtabletten (40 s Meßzeit)

1. Gegebener Mo-Gehalt in %
2. Genauigkeit des gegebenen Mo-Wertes in % rel.
3. Gefundener Wert (Messung 1) in %
4. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.
5. Gefundener Wert (Messung 2) in %
6. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 70,45 | ± 0,5 | 70,70 | + 0,25 | 70,45 | 0,00 |
| 59,60 | ± 0,5 | 59,20 | - 0,40 | 59,40 | - 0,20 |
| 69,04 | ± 0,5 | 68,90 | - 0,14 | 69,13 | + 0,09 |
| 71,45 | ± 0,5 | 71,65 | + 0,20 | 71,38 | - 0,07 |
| 69,60 | ± 0,5 | 70,10 | + 0,50 | 68,90 | - 0,70 |
| 69,60 | ± 0,5 | 69,85 | + 0,25 | 69,95 | + 0,35 |
| 69,70 | ± 0,5 | 69,90 | + 0,20 | 69,90 | + 0,20 |
| 70,79 | ± 0,5 | 71,30 | + 0,51 | 71,70 | + 0,91 |
| 70,79 | ± 0,5 | 71,60 | + 0,81 | 71,60 | + 0,81 |
| 71,29 | ± 0,5 | 71,80 | + 0,51 | 71,50 | + 0,21 |

Tabelle 34: Analyse von Elektroofenschlacken durch Herstellung von Boraxtabletten (40 s Meßzeit)

1. Schlacken Nr.
2. Gegebener Gehalt in %
3. Analysenfehler des gegebenen Wertes in % abs.
4. Gefundener Wert in % (Messung 1)
5. Abweichung vom gegebenen Gehalt in % abs.
6. Gefundener Wert in % (Messung 2)
7. Abweichung vom gegebenen Gehalt in % abs.
8. Abweichung der gefundenen Werte voneinander in % abs.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eisen | 1 | 9,20 | 0,50 | 9,40 | +0,20 | 8,90 | -0,30 | 0,50 |
| | 2 | 0,88 | 0,20 | 0,88 | 0,00 | 0,91 | +0,03 | 0,03 |
| | 3 | 0,70 | 0,20 | 0,76 | +0,06 | 0,67 | -0,03 | 0,09 |
| | 4 | 1,83 | 0,30 | 1,90 | +0,07 | 1,78 | -0,05 | 0,12 |
| | 5 | 8,40 | 0,50 | 8,40 | 0,00 | 8,34 | -0,06 | 0,06 |
| | 6 | 13,42 | 0,50 | 13,40 | -0,02 | 13,34 | -0,08 | 0,06 |
| | 7 | 0,44 | 0,20 | 0,39 | -0,05 | 0,40 | -0,04 | 0,01 |
| | 8 | 13,52 | 0,50 | 13,60 | +0,08 | 13,50 | -0,02 | 0,10 |
| | 9 | 7,10 | 0,50 | 6,99 | -0,11 | 7,20 | +0,10 | 0,21 |

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mangan | 1 | 9,50 | 0,50 | 9,20 | - 0,30 | 9,11 | - 0,39 | 0,09 |
| | 2 | 3,58 | 0,50 | 3,60 | + 0,02 | 3,60 | + 0,02 | 0,00 |
| | 3 | 4,04 | 0,50 | 4,05 | + 0,01 | 4,00 | - 0,04 | 0,05 |
| | 4 | 0,10 | 0,05 | 0,12 | + 0,02 | 0,11 | + 0,01 | 0,01 |
| | 5 | 1,50 | 0,10 | 1,60 | + 0,10 | 1,60 | + 0,10 | 0,00 |
| | 6 | 5,83 | 0,50 | 5,37 | - 0,46 | 5,67 | - 0,16 | 0,30 |
| | 7 | 4,62 | 0,50 | 4,58 | - 0,04 | 4,60 | - 0,02 | 0,02 |
| | 8 | 1,95 | 0,20 | 1,90 | - 0,05 | 1,94 | - 0,01 | 0,04 |
| | 9 | 9,20 | 0,50 | 9,20 | 0,00 | 9,21 | + 0,01 | 0,01 |
| Chrom | 1 | 30,04 | 0,70 | 30,11 | + 0,07 | 30,08 | + 0,04 | 0,03 |
| | 2 | 3,22 | 0,30 | 3,41 | + 0,19 | 3,39 | + 0,17 | 0,02 |
| | 3 | 19,66 | 0,70 | 18,99 | + 0,67 | 19,04 | - 0,62 | 0,05 |
| | 4 | 0,83 | 0,20 | 0,90 | + 0,07 | 0,90 | + 0,07 | 0,00 |
| | 5 | 7,73 | 0,50 | 7,80 | + 0,07 | 7,77 | + 0,04 | 0,03 |
| | 6 | 5,93 | 0,50 | 5,89 | - 0,04 | 5,99 | + 0,06 | 0,10 |
| | 7 | 2,06 | 0,30 | 2,00 | - 0,06 | 2,00 | - 0,06 | 0,00 |
| | 8 | 30,74 | 0,70 | 29,99 | - 0,75 | 30,35 | - 0,39 | 0,36 |
| | 9 | 15,08 | 0,70 | 14,99 | - 0,09 | 15,11 | + 0,03 | 0,12 |
| Silicium | 1 | 6,29 | 0,50 | 6,66 | + 0,37 | 6,65 | + 0,38 | 0,01 |
| | 2 | 10,52 | 0,50 | 10,60 | + 0,08 | 10,60 | + 0,08 | 0,00 |
| | 3 | 8,99 | 0,50 | 9,00 | + 0,01 | 9,02 | + 0,03 | 0,02 |
| | 4 | 4,94 | 0,30 | 5,08 | + 0,14 | 5,18 | + 0,24 | 0,10 |
| | 5 | 5,82 | 0,30 | 5,80 | - 0,02 | 6,00 | + 0,22 | 0,20 |
| | 6 | 9,01 | 0,50 | 9,00 | - 0,01 | 8,95 | - 0,06 | 0,05 |
| | 7 | 16,41 | 0,70 | 16,40 | - 0,01 | 16,40 | - 0,01 | 0,00 |
| | 8 | 5,38 | 0,50 | 5,60 | + 0,22 | 5,60 | + 0,22 | 0,00 |
| | 9 | 9,93 | 0,50 | 10,20 | + 0,27 | 10,30 | + 0,37 | 0,10 |
| Calcium | 1 | 9,31 | 0,50 | 9,25 | - 0,06 | 9,00 | - 0,31 | 0,25 |
| | 2 | 32,51 | 0,70 | 32,65 | + 0,14 | 32,99 | + 0,48 | 0,34 |
| | 3 | 6,79 | 0,50 | 6,80 | + 0,01 | 6,80 | + 0,01 | 0,00 |
| | 4 | 44,77 | 0,70 | 44,40 | - 0,37 | 44,98 | + 0,21 | 0,58 |
| | 5 | 38,60 | 0,70 | 38,60 | 0,00 | 38,45 | - 0,15 | 0,15 |
| | 6 | 18,81 | 0,70 | 18,80 | - 0,01 | 18,09 | - 0,72 | 0,71 |
| | 7 | 21,20 | 0,70 | 21,10 | - 0,10 | 21,98 | + 0,78 | 0,88 |
| | 8 | 8,80 | 0,50 | 9,00 | + 0,20 | 9,00 | + 0,20 | 0,00 |
| | 9 | 8,00 | 0,50 | 8,00 | 0,00 | 8,00 | 0,00 | 0,00 |

Tabelle 35: Analyse von Dachstaub aus einem Stahlwerk durch Herstellung von Boraxtabletten. (Zu dieser Analyse liegen keine Vergleichswerte vor). (40 s Meßzeit)

1. Analysiertes Element
2. Gefundener Gehalt in %

| | Gefundener Gehalt in % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Analysenprobe | | | | | |
| 1 | Nr. 1 | Nr. 2 | Nr. 3 | Nr. 4 | Nr. 5 | Nr. 6 |
| Eisen | 26,30 | 17,16 | 27,98 | 33,20 | 22,68 | 33,07 |
| Chrom | 10,10 | 7,91 | 10,60 | 11,10 | 8,73 | 11,10 |
| Calcium | 9,19 | 13,09 | 8,48 | 6,92 | 11,22 | 6,80 |
| Magnesium | 13,17 | 15,83 | 14,50 | 10,00 | 15,01 | 12,83 |
| Nickel | 5,23 | 2,13 | 5,53 | 4,63 | 3,60 | 6,26 |
| Aluminium | 3,50 | 4,90 | 3,33 | 2,83 | 4,96 | 2,86 |

## 7.4 Die Anwendung der Additionsmethode für beide Analysenverfahren

Die Additionsmethode (82) eignet sich besonders dazu, wechselndes Analysenmaterial quantitativ zu bestimmen. Über die Grundlagen und das Prinzip dieser Methode soll hier nicht berichtet werden, da in der Literatur darüber ausführlich berichtet worden ist (63, 70, 80, 81, 82, 83). Auch in Verbindung mit der Röntgenfluoreszenzanalyse von Boraxtabletten wird die Additionsmethode mehrfach erwähnt.(80, 81, 82, 83). Ein RF-Analysenverfahren, das auch Analysen mit der Additionsmethode ermöglichen soll, muß grundsätzlich die folgenden Bedingungen erfüllen: Einmal muß im untersuchten Bereich zwischen gemessener Intensität und Konzentration ein absolut gradliniger Zusammenhang bestehen. Zum anderen müssen die Eichgraden, die aufgestellt werden können, durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems gehen. Aus diesem Grunde ist für die Additionsmethode eine sehr genaue Ermittlung der Untergrundimpulszahl erforderlich. Bei den Messungen zeigte sich, daß beim Dünnschicht-

verfahren die Untergrundmessung mit einer Nullprobe ausreicht, beim Boraxtablettenverfahren aber eine Messung rechts und links der Analysenlinie als Kontrolle zusätzlich erforderlich wird. Da beide Analysenverfahren dann die genannten Forderungen erfüllen, bietet die Additionsmethode den Vorteil, einzeln auftretende Analysensubstanzen ohne Aufstellen von Eichkurven bestimmen zu können. Mit der Additionsmethode wurden einige Analysen durchgeführt und die Ergebnisse für dünne Schichten in Tabelle 36 und für Boraxtabletten in Tabelle 37 aufgeführt.

Tabellen 36 a und b: Analysen von Salzgemischen mit Dünnschichtpräparaten nach der Additionsmethode
(40 s Meßzeit; Kobalt als innerer Standard)

1. Element des Gemisches
2. Gegebener Wert in mg / 100 ml
3. Zugabemenge in mg / 100 ml
4. Gefundener Wert in mg / 100 ml
5. Abweichung vom gegebenen Wert in % rel.

Tabelle 36 a: Analyse des Gemisches Cu, Fe, Cr und Ni mit Co als innerem Standard

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Kupfer | 10,0 | 50,0 | 9,83 | - 1,70 |
| | 15,0 | 50,0 | 15,17 | + 1,13 |
| | 25,0 | 50,0 | 26,01 | + 4,04 |
| | 30,0 | 50,0 | 29,67 | - 1,10 |
| Eisen | 10,0 | 50,0 | 9,91 | - 0,90 |
| | 15,0 | 50,0 | 14,83 | - 1,13 |
| | 25,0 | 50,0 | 24,92 | - 0,32 |
| | 30,0 | 50,0 | 30,15 | + 0,50 |
| Nickel | 10,0 | 50,0 | 10,10 | + 1,00 |
| | 15,0 | 50,0 | 14,69 | - 2,00 |
| | 25,0 | 50,0 | 25,13 | + 0,52 |
| | 30,0 | 50,0 | 30,63 | + 2,10 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Chrom | 10.0 | 50,0 | 9,91 | - 0,90 |
| | 15,0 | 50,0 | 14,39 | - 4,06 |
| | 25,0 | 50,0 | 25,09 | + 0,36 |
| | 30,0 | 50,0 | 29,88 | - 0,40 |

Tabelle 36 b: Analyse des Gemisches V, Mn, Zn und Ca mit Cu als innerem Standard

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Vanadin | 10,0 | 50,0 | 9,75 | - 2,50 |
| | 15,0 | 50,0 | 15,30 | + 2,00 |
| | 20,0 | 50,0 | 20,80 | + 4,00 |
| | 25,0 | 50,0 | 24,60 | - 1,60 |
| Mangan | 10,0 | 50,0 | 9,70 | - 3,00 |
| | 15,0 | 50,0 | 14,70 | - 2,00 |
| | 20,0 | 50,0 | 19,20 | - 4,00 |
| | 25,0 | 50,0 | 25,40 | + 1,60 |
| Zink | 10,0 | 50,0 | 10,30 | + 3,00 |
| | 15,0 | 50,0 | 15,25 | + 1,70 |
| | 20,0 | 50,0 | 19,60 | - 2,00 |
| | 25,0 | 50,0 | 24,70 | - 1,20 |
| Calcium | 10,0 | 50,0 | 10,25 | + 2,50 |
| | 15,0 | 50,0 | 15,30 | + 2,00 |
| | 20,0 | 50,0 | 20,35 | + 1,75 |
| | 25,0 | 50,0 | 25,11 | + 0,40 |

Tabelle 37: Analysen von Salzgemischen durch Herstellung von Boraxtabletten nach der Additionsmethode (40 s Meßzeit) Gemisch 1: Mg, Al, Ca und Si; Gemisch 2: Ti, Mn, Fe und Cr)

1. Element des Salzgemisches
2. Gegebene Menge in mg / Schmelze
3. Zugabemenge in mg / Schmelze
4. Gefundener Gehalt in mg / Schmelze
5. Abweichung vom gegebenen Gehalt in % rel.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Magnesium | 80,0 | 30,0 | 79,80 | - 0,25 |
| | | 60,0 | 84,30 | + 5,37 |
| | | 100,0 | 79,20 | - 1,00 |
| | | 120,0 | 83,10 | + 3,87 |
| Aluminium | 20,0 | 20,0 | 19,30 | - 3,50 |
| | | 40,0 | 19,30 | - 3,50 |
| | | 90,0 | 19,90 | - 0,50 |
| | | 180,0 | 19,40 | - 3,00 |
| Calcium | 15,0 | 15,0 | 14,89 | - 0,73 |
| | | 35,0 | 15,04 | + 0,26 |
| | | 60,0 | 15,67 | + 4,46 |
| | | 85,0 | 14,96 | + 0,26 |
| Silicium | 30,0 | 30,0 | 29,50 | - 1,66 |
| | | 70,0 | 30,95 | + 3,16 |
| | | 90,0 | 29,79 | - 0,70 |
| | | 120,0 | 30,21 | + 0,70 |
| Titan | 20,0 | 10,0 | 20,41 | + 2,05 |
| | | 20,0 | 20,67 | + 3,35 |
| | | 40,0 | 20,51 | + 2,50 |
| | | 80,0 | 20,87 | + 4,35 |
| Mangan | 20,0 | 20,0 | 20,38 | + 1,90 |
| | | 40,0 | 20,14 | + 0,70 |
| | | 60,0 | 20,27 | + 1,35 |
| | | 80,0 | 20,84 | + 4,20 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Eisen | 10,0 | 15,0 | 10,40 | + 4,00 |
| | | 40,0 | 10,80 | + 8,00 |
| | | 65,0 | 10,05 | + 0,50 |
| | | 90,0 | 10,10 | + 1,00 |
| Chrom | 20,0 | 10,0 | 19,60 | - 2,00 |
| | | 30,0 | 19,85 | - 0,75 |
| | | 55,0 | 20,14 | + 0,70 |
| | | 70,0 | 20,19 | + 0,85 |

**Zusammenfassung**

**In der vorliegenden Arbeit wird die Röntgenfluoreszenzanalyse auf die Bestimmung von Elementen in beliebigen Elementgemischen angewendet. Zur Präparation der Proben werden zwei Arbeitstechniken benutzt: Das Dünnschichtverfahren und das Boraxtablettenverfahren. Während für die Herstellung von Boraxtabletten in der Literatur ausführliche Arbeitsvorschriften vorlagen, mußten die Analysenbedingungen für das Dünnschichtverfahren, für das nur allererste Ansätze bekannt waren, in detaillierten Untersuchungen festgelegt werden. Die einzelnen Schritte der beiden Präparationstechniken und die dabei erhaltenen Analysenresultate wurden untereinander verglichen.**

Die Präparatenform des Dünnschichtverfahrens besteht aus einer dünnen Elementschicht, die auf einer rondenförmigen Platinunterlage aufgetragen ist. Je nach Beschaffenheit des Probenmaterials wurde die dünne Elementschicht entweder durch Auftropfen einer alkalischen Lösung der zu bestimmenden Elemente auf eine auf die Platinunterlage aufgeschmolzene Boraxschicht, oder durch Aufschmelzen der in Borax aufgeschlossenen Analysensubstanz präpariert. Diese Präparatenform erwies sich als leicht zu handhaben. Der Untergrund konnte mithilfe einer Nullprobe, die nur aus Platinunterlage und Boraxschmelzschicht bestand, genau bestimmt werden. Die Verwendung eines inneren Standards glich Fehler bei der Präparation aus und ersparte das genaue Abmessen von Aufschmelz- bzw. Auftropfmenge. Die Untersuchung der Matrixeffekte ergab, daß bei Einhaltung weniger Bedingungen ein linearer Zusammenhang zwischen Elementmenge auf der Probe und Intensitätsverhältnis zum inneren Standard für alle untersuchten Elementkombinationen zu beobachten war. Durch exakte Festlegung der Präparationsbedingungen konnte der relative Analysenfehler herabgesetzt werden und lag bei Analysen und Eichkurven in einem Bereich zwischen 0,5 % und 2,0 %.

Die Herstellung der Boraxtabletten erfolgte mit geringem Zeitaufwand durch Gießen in eine Form aus einer Platin/Gold-Legierung. Zur Untergrundmessung diente auch hier eine Nullprobe. Die Verwendung

eines inneren Standards erwies sich bei Boraxtabletten als nicht erforderlich für die Genauigkeit einer Analyse, konnte aber zu einer Verminderung der Matrixeffekte beitragen. Auch bei diesem Verfahren zeigte sich über weite Bereiche ein linearer Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration, jedoch waren dazu die Einhaltung zahlreicher Bedingungen bei der Präparation und die Kenntnis der ungefähren Zusammensetzung des Probenmaterials vor Analysenbeginn erforderlich. Bei Durchführung von Analysen mit diesem Verfahren ergaben sich relative Analysenfehler von 0,3 % bis 1,0 %.

Die vergleichenden Untersuchungen beider Präparationstechniken ergaben für jedes Verfahren günstigste Anwendungsbereiche. Durch entsprechenden Einsatz beider Methoden wurde eine große Zahl von analytischen Aufgaben gelöst. Dadurch konnte der Beweis für die universelle Anwendbarkeit zur Analyse beliebiger Elementgemische gebracht werden.

## Experimenteller Teil

### 1. Geräte

#### 1.1. RF-Geräte

Die Messungen wurden mit 3 verschiedenen RF-Geräten durchgeführt:

a) Philips PW 1220: Sequenzgerät mit Vorwahlmöglichkeit von 24 Elementen. Meßbedingungen müssen von Hand eingestellt werden (Wolfram-Röhre).

b) Philips PW 1212: Sequenzgerät mit automatischer Vorwahl von 24 Elementen einschließlich sämtlicher Meßbedingungen (Chrom-Röhre).

c) ARL 72000: Mehrkanalgerät mit 24 Goniometern (Rhodium-Röhre).

Das Mehrkanalgerät ARL 72000 wurde vornehmlich zur Messung der Elemente Al und Mg herangezogen, weil die Ausrüstung der Philips-Geräte die Analyse von Elementen leichter als Silicium nicht zuließ. Die Meßbedingungen aller in dieser Arbeit untersuchten Elemente sind in Tabelle 38 zusammengefaßt.

Tabelle 38: Meßbedingungen

F : Durchflußzähler
S : Szintillationszähler
f : fein
g : grob
LiF : Lithiumfluorid
PE : Pentaerythrit

| Element | Kollimator | Zähler | Kristall | Anregungsleistung |
|---|---|---|---|---|
| Mg | g | F | PE | 50 kV 50 m A |
| Al | g | F | PE | 50 kV 50 m A |
| Si | g | F | PE | 50 kV 50 m A |
| S | g | F | PE | 50 kV 50 m A |
| Cl | g | F | PE | 50 kV 50 m A |

| Element | Kollimator | Zähler | Kristall | Anregungsleistung |
|---|---|---|---|---|
| K | g | F | PE | 50 kV 50 m A |
| Ca | g | F | LiF | 50 kV 50 m A |
| Ti | f | F | LiF | 60 kV 40 m A |
| V | f | F | LiF | 60 kV 40 m A |
| Cr | f | F | LiF | 60 kV 40 m A |
| Mn | f | F | LiF | 60 kV 40 m A |
| Fe | f | F | LiF | 60 kV 40 m A |
| Co | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Ni | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Cu | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Zn | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| As | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Se | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Br | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Sr | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Y | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Zr | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Nb | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Mo | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Ag | f | S | LiF | 80 kV 35 m A |
| Cd | f | S | LiF | 80 kV 35 m A |
| In | f | S | LiF | 80 kV 35 m A |
| Sn | f | S | LiF | 80 kV 35 m A |
| Sb | f | S | LiF | 80 kV 35 m A |
| J | f | S | LiF | 80 kV 35 m A |
| Ce | f | S | LiF | 100 kV 25 m A |
| Ta | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| W | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Hg | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Tl | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Pb | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| Bi | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |
| U | f | S | LiF | 60 kV 40 m A |

## 1.2 Platingeräte

**Platinronden:** Durchmesser 31 mm, glatte Oberfläche, Dicke verschieden: zwischen 1 mm und 3 mm.

**Platintiegel:** Es standen Tiegel verschiedener Legierungen zur Verfügung:
- Platin 100 %
- Platin/Gold 95/5 %
- Platin/Iridium 97/3 %

**Platinspatel:** Länge ca. 10 cm, an beiden Enden abgeplattet

**Platin/Gold Schälchen:** Gießform für Boraxtabletten (Zubehör zum USG der Fa. Labor Schoeps)

## 2. Chemikalien und Lösungen

Zur Eichung und Analyse für beide untersuchte Verfahren wurden folgende Chemikalien eingesetzt:

Tabelle 39: Chemikalienliste

| Element | eingesetzte Substanz | |
|---|---|---|
| Mg | Mg O p.A. | |
| Al | $Al_2O_3$ p.A. | |
| Si | $SiO_2$ p.A. | |
| S | $Na_2SO_4$ p.A. | |
| Cl | NaCl p.A. | |
| K | $K_2O$ p.A. | K Cl p.A. |
| Ca | Ca O p.A. | $CaCl_2$ p.A. |
| Ti | Ti - Metall | $TiO_2$ |
| V | $NH_4VO_3$ | V-Metall |
| Cr | $Cr_2O_3$ p.A. | |
| Mn | $MnSO_4$ p.A. | |
| Fe | $Fe_2O_3$ p.A. | $FeO_3$ p.A. |
| Co | $Co(NO_3)_2$ p.A. | |
| Ni | $NiCl_2$ p.A. | Ni O |
| Cu | $CuSO_4$ p.A. | Cu-Metall |
| Zn | $ZnSO_4$ p.A. | Zn O p.A. |
| As | $As_2O_3$ p.A. | |
| Se | $SeO_2$ p.A. | |
| Br | K Br p.A. | |
| Sr | $Sr(NO_3)_2$ p.A. | |
| Y | Y-Metall | |
| Zr | $ZrOCl_2$ p.A. | |
| Nb | $Nb_2O_5$ | |
| Mo | Mo-Metall | Ferro-Mo |
| Ag | $AgNO_3$ p.A. | |
| Cd | $CdCl_2$ p.A. | |
| In | $In_2(SO_4)_3$ | |
| Sn | $SnCl_2$ p.A. | $SnO_2$ p.A. |
| Sb | $SbCl_3$ p.A. | |
| J | K J p.A. | |

| Element | eingesetzte Substanz |
|---|---|
| Ce | $Ce_2 (SO_4)_3$ p.A. |
| Ta | $Ta_2 O_5$ p.A. |
| W | $Na_2 WO_4$ p.A. |
| Hg | $Hg Cl_2$ p.A. |
| Tl | $Tl Cl_3$ |
| Pb | $Pb (NO_3)_2$ p.A. |
| Bi | $Bi O (NO_3)$ |
| U | $UO_2 (CH_3 COO)_2$ |

| | |
|---|---|
| Außerdem: | Borax p.A. wasserfrei |
| | Lithiumfluorid p.A. |
| | Bariumperoxid p.A. |
| | Kaliumjodid p.A. |
| | $NH_3$ Konz. p.A. |
| | Weinsäure p.A. |

Von der Weinsäure wurde eine 10 %ige wässerige Lösung angesetzt.

## 3. Arbeitsvorschriften

### 3.1 Dünnschichtverfahren

Arbeitsvorschrift für die Herstellung der Nullprobe

In einem Platintiegel werden 10 g Borax wasserfrei mit 1,0 g Lithiumfluorid unter Rühren bis zur Blasenfreiheit zusammengeschmolzen. Aus der zähflüssigen Schmelze werden mit einem Platinspatel Fäden gezogen, bis die Schmelzsubstanz nahezu verbraucht ist. Die Fäden werden im Exsikkator als Vorrat aufbewahrt. Eine Platinronde von ca. 2 mm Dicke und 31 mm Durchmesser wird über einem Brenner zur Rotglut erhitzt. Auf die glühende Ronde wird ein ca. 5 mg schweres Schmelzfadenstück mit einer Pinzette in der Mitte aufgebracht. Die Schmelzsubstanz wird bis zu einem Durchmesser von ca. 2 cm aufgeschmolzen.

Arbeitsvorschrift für die Messung und Auswertung von Analysen nach dem Dünnschichtverfahren

Die Nullprobe dient zur Ermittlung der Untergrundimpulszahlen. Dazu wird die Nullprobe unter den Meßbedingungen auf den Linien der zu analysierenden Elemente und des inneren Standardes gemessen. Anschließend mißt man die Impulszahlen der präparierten Probe für die Analysenelemente und den Standard.
Man erhält folgende Impulszahlen:

| | |
|---|---|
| I | Impulszahl des Analysenelementes |
| (I-UG) | Untergrundimpulszahl des Analysenelementes |
| (ST) | Impulszahl des Standardes |
| (ST-UG) | Untergrundimpulszahl des Standardes |

Daraus errechnet man das Verhältnis der Nettointensitäten (F); das zu dem Gehalt des Analysenelementes proportional ist:

$$F = \frac{(I) - (I\text{-}UG)}{(ST) - (ST\text{-}UG)}$$

a) Auftropfvariante

Arbeitsvorschrift für die Probenpräparation zur Analyse von synthetischen Salzgemischen

In einem 100 ml Becherglas wird das zu analysierende Salzgemisch in 30 ml der 10 %igen Weinsäurelösung gelöst und anschließend mit 20 ml einer 2 %igen Stammlösung eines geeigneten Elementes als innerer Standard versetzt. Nun spült man mit konz. Ammoniaklösung in ein 100 ml Kölbchen über und füllt mit $NH_3$ konz. auf. Analysen- und Standardelemente dürfen die Konzentration von 2 g in 100 ml Lösung nicht überschreiten. Von dieser Lösung werden mit einer Mikropipette 10 µl auf eine boraxbeschichtete Ronde getropft und nach dem Ausbreitungsvorgang vorsichtig auf einer Heizplatte getrocknet.

Arbeitsvorschrift für die Probenpräparation zur Analyse von Legierungen und Stählen

In einem 100 ml Becherglas werden 1 g der Analysensubstanz in einer geeigneten Säure gelöst und anschließend fast bis zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit 30 ml Weinsäurelösung auf und versetzt mit 20 ml einer 2 %igen Stammlösung eines geeigneten Elementes als innerer Standard. Mit konzentrierter $NH_3$ Lösung wird in ein 100 ml Kölbchen übergespült und mit $NH_3$ konz. aufgefüllt.
Von dieser Lösung werden mit einer Mikropipette 10 µl auf die boraxbeschichtete Platinronde getropft und anschließend auf einer Heizplatte vorsichtig getrocknet.

Arbeitsvorschrift für die Probenpräparation zur Analyse von Ferrolegierungen

1 g der Ferrolegierung werden in einer Platinschale mit 20 ml $H_2F_2$ gelöst (evtl. unter Oxidation mit $HNO_3$) und fast bis zur Trockne eingedampft. Mit 30 ml Weinsäurelösung wird aufgenommen und anschließend mit 20 ml einer 2 %igen Stammlösung eines geeigneten Elementes als innerer Standard versetzt. Aus der Platinschale wird mit $NH_3$ konz. in ein 100 ml Meßkölbchen übergespült und mit $NH_3$ konz. aufgefüllt.

10 µl dieser Lösung werden mit einer Mikropipette auf die boraxbeschichtete Platinronde getropft und anschließend auf einer Heizplatte vorsichtig getrocknet.

b) Aufschmelzvariante

Arbeitsvorschrift für die Analyse von E-Ofenschlacken durch Herstellung dünner Schmelzschichten auf Platinronden

500 mg der Schlacke werden in einem Platintiegel zusammen mit 10 g Natriumtetraborat, 0,5 g Lithiumfluorid und 0,5 g Natriumperoxid als Aufschlußmittel eingewogen. Außerdem werden 200 mg eines geeigneten Elementes als innerer Standard zugegeben. Das Standardelement wird wegen des günstigen Aufschlußverhaltens als Oxid eingewogen. Der Aufschluß wird bei ca. 1000 Grad C über einem Mekerbrenner durchgeführt. Nach ca. 30 Min. ist die Schmelze bei häufigem Rühren mit einem Platinspatel homogen und blasenfrei. Die Schmelze wird bis zur Zähflüssigkeit abgekühlt. Dann wird mit dem Platinspatel ein Faden aus Schmelzsubstanz gezogen. Auf eine Platinronde wird ein ca. 5 mg schweres Stück des Schmelzfadens über einem Brenner bis zu einem Durchmesser von ca. 2 cm aufgeschmolzen. Das Präparat ist nun zur RF-Messung vorbereitet.

Arbeitsvorschrift für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Salz- und Oxidgemischen und metallorganischen Verbindungen durch Herstellung dünner Schmelzschichten auf Platin-Ronden.

1 g der Analysensubstanz bzw. des Elementgemisches werden in einem Platintiegel eingewogen. Dazu werden 200 mg eines Elementes als innerer Standard eingewogen. Dieses Gemisch wird mit 10 g Natriumtetraborat, 0,5 g Lithiumfluorid und 0,5 g Natriumperoxid aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit einem Platinspatel intensiv gerührt und ist je nach Analysensubstanz in 10 bis 30 Minuten aufgeschlossen. Anschließend wird der Tiegel mit dem in die Schmelze eingetauchten Spatel langsam bis zur Zähflüssigkeit abgekühlt. Dann wird mit dem Spatel ein Faden aus Schmelzsubstanz gezogen. Ein ca. 5 mg schweres Stück dieses Fadens wird auf die

Platinronde bis zu einem Durchmesser von ca. 2 cm über dem Brenner aufgeschmolzen. Die abgekühlte Ronde ist zur Messung mit dem RF-Gerät bereit.

c) Additionsmethode

Arbeitsvorschrift für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Elementgemischen nach der Additionsmethode

(Herstellung dünner Schichten auf Platinronden - Auftropfverfahren)

In zwei 250 ml Bechergläser werden je 1 g der Analysensubstanz eingewogen und in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. In eins der beiden Bechergläser wird nun von jedem zu bestimmenden Element eine bekannte Menge zugegeben. Die Zugabemenge sollte mindestens gleich hoch wie die Einwaage an Analysenmaterial sein. In beide Bechergläser gibt man nun die gleiche Menge eines in der Analysensubstanz nicht vorhandenen Elementes als inneren Standard aus einer Stammlösung zu. Anschließend werden beide Lösungen bis zur Trockne eingedampft, mit 30 ml 10 %iger Weinsäurelösung aufgenommen und mit $NH_3$ c. in ein 100 ml Meßkölbchen übergespült und mit $NH_3$ c. aufgefüllt.
Von der Analysen- und Zugabeprobe werden nun je 20 µl auf zwei boraxbeschichtete Platinronden getropft und die zu analysierenden Elemente und der innere Standard mit dem RF-Gerät gemessen.
Der Untergrund wird mit einer Nullprobe bestimmt und durch Messungen der Analysenprobe rechts und links der Linie überprüft.
Man erhält folgende Impulszahlen:

| | |
|---|---|
| Impulszahl des zu best. Elementes in der Analysenprobe: | A |
| Untergrundimpulszahl des zu best. Elementes in der Analysenprobe: | B |
| Impulszahl des zu best. Elementes in der Zugabeprobe: | C |
| Untergrundimpulszahl des zu best. Elementes in der Zugabeprobe: | D |
| Impulszahl des inn. Standardes in der Analysenprobe: | E |
| Untergrundimpulszahl des inn. Standardes in der Analysenprobe: | F |

Impulszahl des inn. Standardes in der Zugabeprobe: G

Untergrundimpulszahl des inn. Standardes in der Zugabeprobe: H

Daraus berechnet sich der gesuchte Gehalt in mg:

$$X\ (mg) = \frac{\text{Zugabemenge (mg)} \cdot \frac{A - B}{E - F}}{\frac{C - D}{G - H} - \frac{A - B}{E - F}}$$

## 3.3 Boraxtablettenverfahren

Arbeitsvorschrift für die Herstellung der Nullprobe

In einem Platintiegel wird aus 10 g Borax, 0,5 g Lithiumfluorid und falls erforderlich 0,5 g Bariumperoxid über einem Brenner eine homogene und blasenfreie Schmelze erzeugt. Kurz vor dem Gießvorgang gibt man einige Körnchen KJ zu. Die flüssige Schmelzsubstanz wird dann in einem Zug in eine auf 300 Grad C vorgewärmte Platin/Gold-Form gegeben. Die Form wird auf einer Asbestunterlage abgekühlt und die Probe zur Messung entnommen.

Arbeitsvorschrift für die Messung und Auswertung beim Boraxtablettenverfahren

Die Analysenprobe und die Nullprobe werden unter den festgelegten Bedingungen gemessen. Man erhält folgende Bruttoimpulszahlen:

Impulszahl des Analysenelementes: IX

Impulszahl des Untergrundes: UG-IX

Die dem gesuchten Gehalt proportionale Nettointensität erhält man durch Subtraktion von IX und UG-IX.

### a) Analysen nach Eichkurvenverfahren

Arbeitsvorschrift für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Schlacken (Herstellung von Boraxschmelztabletten)

400 g der fein gemahlenen Schlacke werden in einem Platintiegel zusammen mit 10 g Natriumtetraborat, 0,5 g Lithiumfluorid und 1 g Bariumperoxid eingewogen. Der Aufschluß wird über dem Mekerbrenner bei ca. 1100 Grad C unter intensivem Rühren durchgeführt und ist nach ca. 30 Min. beendet. Die zum Gießen erforderliche Platin-Gold-Form wird inzwischen auf einer Heizplatte auf ca. 200-300 Grad C vorgewärmt. In die blasenfreie und homogene Schmelze gibt man kurz vor dem Gießen einige Körnchen KJ zu. Die dünnflüssige Schmelze wird in einem Zuge in die Gießform gegeben, so daß diese gefüllt ist, aber nicht überquillt. Nach dem Abkühlen auf einer Asbestunterlage kann die zur Messung vorbereitete Probe der Form entnommen werden.
Für die Analyse von Salzgemischen und metallorganischen Verbindungen kann die gleiche Arbeitsvorschrift verwandt werden.

Arbeitsvorschrift für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Ferrolegierungen

(Herstellung von Boraxschmelztabletten)

100 mg der Ferrolegierung bei FeW, FeMo, FeTaNb bzw. 200 mg bei FeCr, FeV, FeSi, FeMn und FeTi werden in einem Platintiegel eingewogen und mit 5 ml $H_2F_2$ und 2 ml $HNO_3$c. gelöst. Die Lösung wird bis zur Trockne eingedampft. 10 g Natriumtetraborat, 0,5 g Lithiumfluorid und 1 g Bariumperoxid werden in den Tiegel eingewogen und das Gemisch anschließend über dem Mekerbrenner langsam erhitzt. Der Aufschluß ist unter intensivem Rühren nach ca. 30 Min. beendet. Inzwischen setzt man die zum Gießen der Probe erforderliche Form auf eine Heizplatte und temperiert auf ca. 200-300 Grad C vor. Die blasenfreie und homogene Schmelze wird kurz vor dem Gießen mit einigen Körnchen KJ versetzt. Man nimmt nun den Tiegel mit der dünnflüssigen Schmelze und gießt sie in einem Zug in die Platin/Gold-Form, so daß die Form ausgefüllt wird, aber nicht überquillt. Das Schälchen wird von der Heizplatte genommen und zum Abkühlen auf eine Asbestunterlage gestellt. Die abgekühlte Form wird umgestülpt und die zur Messung fertige Probe kann entnommen werden.

b) Additionsmethode

Arbeitsvorschrift für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Elementgemischen nach der Additionsmethode

(Herstellung von Boraxschmelztabletten)

In zwei Platintiegel werden je 50 mg der Analysensubstanz eingewogen. In einen der Tiegel werden von allen zu bestimmenden Elementen zusätzlich bekannte Mengen als Oxide oder Salze zugegeben, so daß die zugesetzte Menge ungefähr gleich bis doppelt so hoch wie die in der Analysensubstanz vorhandene Menge des Elementes ist.
Beide Tiegelinhalte werden mit 10 g Natriumtetraborat, 0,5 g Lithiumfluorid und 0,5 g Natriumperoxid ca. 15-30 Min. unter Rühren aufgeschlossen. Die Schmelze wird bei ca. 1000 Grad C in eine auf 200-300 Grad C vorgewärmte Platin/Gold Form gegossen und nach dem Abkühlen auf Asbest der Form entnommen. Analysen- und Zugabeprobe werden gemessen und die Untergrundimpulszahlen mit einer Nullprobe bestimmt. Die Untergrundmessung wird durch Messung der Analysenprobe rechts und links vom Maximum kontrolliert.
Man erhält folgende Impulszahlen:

| | |
|---|---|
| Impulszahl des zu best. Elementes aus der Analysenprobe: | A |
| Untergrundimpulszahl des zu best. Elementes aus der Analysenprobe: | B |
| Impulszahl des zu best. Elementes aus der Zugabeprobe: | C |
| Untergrundimpulszahl des zu best. Elementes aus der Zugabeprobe: | D |

Daraus berechnet sich die gesuchte Menge in mg nach folgender Gleichung:

$$X\ (mg) = \frac{\text{Zugabemenge (mg)} \times (A - B)}{(C - D) - (A - B)}$$

L i t e r a t u r ü b e r s i c h t


(1) B. Armitage, H. Zeitlin
An. Chim. Act. 53 47-53 (1971)

(2) L. Johnson, B. Nagel
Mikrochimica Acta 525-531 (1963)

(3) M. MacNavin, Arnold Hakkila
Anal. Chem. 29 1019-1022 (1957)

(4) E. J. Felten, I. Fankuchen, J. Steigmann
Anal. Chem. 31 1771-1776 (1959)

(5) S. Natelson
Clin. Chem. 5 519-531 (1959)

(6) S. Natelson
Clin. Chem. 6 299-313 (1960)

(7) S. Natelson
Clin. Chem. 7 115-129 (1961)

(8) S. L. Tacket, M.A. Brocious
Anal. Letters 649-655 (1962)

(9) T.Shono, K. Shinra
Japan Analyst 18 1032-1034 (1969)

(10) H.Hirata, T.Amemiya, K.Date
Japan Analyst 16 99-103 (1967)

(11) H. Kawaguchi, Y. Ouchi
Japan Analyst 18 1024-1027 (1969)

(12) L. Luke
Anal. Chim. Acta 41 237-250 (1968)

(13) J. E. Shott, T. J. Garland, R. O. Clark
Anal. Chem. 33 506-509 (1961)

(14) K.E. Burke, M.M. Yanak
Anal. Chem. 41 963-965 (1969)

(15) K. J. Garska
Anal. Chem. 40 809-811 (1968)

(16) J.S. Rudolf, R.J. Nadalin
Anal. Chem. 36 1815-1817 (1964)

(17) C.L. Luke
Anal. Chim. Acta 41 453-458 (1968)

(18) G.Stork, H. Jung
Z.Anal. Chem. 249 161-164 (1969)

(19) R.I.Barnhisel u.a.
Soil. Sci. Amer. Proc. 33 811-813 (1969)

(20) F.Fukasawa, O.Tsumekawa
Japan Analyst 443-450 (1970)

(21) F.Waeda, T.Hayasaka
Japan Analyst 1036-1040 (1970)

(22) J.A. Murray
Norelco Reptr. 11 132 (1964)

(23) E.A.Hakkila, R.G.Hurley, G.R.Waterbury
Anal. Chem. 41 6 65-667 (1969)

(24) W.J.Campbell, E.F.Spano, T.E.Green
Anal. Chem. 38 987-996 (1966)

(25) T.E.Green, S.L.Law, W.J.Campbell
Anal. Chem. 42 1749-1753 (1970)

(26) H.Taylor, T.E. Beamish
Talanta 15 497-504 (1968)

(27) J.A.Hayden
Talanta 14 721-729 (1967)

(28) T.Fukasawa, T.Fujii, A.Mizuike
Japan Analyst 713-722 (1968)

(29) W.D.Shelby
Anal. Chim. Acta 275-278 (1970)

(30) M.J.Graham, C.S.Bray
J. of Sc. Instruments 706-708 (1969)

(31) E.L. Gunn
Anal. Chem. 33 921-927 (1961)

(32) W.L.Kehl, R.G.Russel
Anal.Chem. 28 1350-1351 (1956)

(33) T.N.Rhodin
Anal. Chem. 27 1857-1861 (1955)

(34) J.D.McGinness, R.W.Scott, J.S.Mortensen
Anal. Chem. 41 1858-1861 (1969)

(35) K.H. Koch, K.Ohls, G.Becker
Z.Anal. Chem. 256 97-103 (1971)

(36) R.G. Stone
Analyst 88 56-58 (1963)

(37) T.P. Schreiber, U.G. Ottolini
Appl. Spektry. 17 17-19 (1963)

(38) C.O. Ingamells
Anal. Chim. Acta 52 323-334 (1970)

(39) R.Emmermann, D.V.C.Obi
Z. Anal. Chem. 254 1-6 (1971)

(40) J.Bruch
Arch. Eisenhüttenw. 33,1 5-15 (1962)

(41) Schneider, Rothmann, Niebuhr, Pothmann
Arch. Eisenhüttenw. 33,1 17-22 (1962)

(42) F.M.Yelinek, A.J.Graffeo, R.L. Carrol
Applied Spectry 24,2 247-249 (1970)

(43) H.M.Lüschow, H.P. Schäfer
Z. Anal. Chem. 317-318 (1970)

(44) C.L. Luke
Anal. Chem. 35 56-58 (1963)

(45) A. Willgallis, G. Schneider
Z. Anal. Chem. 246 115-118 (1969)

(46) R. Longobucco
Anal. Chem. 34 1263-1267 (1962)

(47) D.A. Stephenson
Anal. Chem. 41 966-967 (1969)

(48) D.A. Stephenson
Anal. Chem. 43 310-318 (1971)

(49) G. Wronka, W. Becker
Arch. Eisenhüttenw. 42 645-648 (1971)

(50) W. Dobner, G.Wronka, W. Becker
Arch. Eisenhüttenw. 42 643-645 (1971)

(51) G. Schneider
Z. Anal. Chem. 249 225-228 (1970)

(52) G. Staats, H. Brück
Z. Anal. Chem. 250 289-294 (1970)

(53) G. Staats
Z. Anal. Chem. 255 22-25 (1971)

(54) H.Rose, I.Adler, F.Flangan
Appl. Spectr. 17 81-85 (1963)

(55) A.Straßheim, M.P.Brandt
Spectrochem. Acta 23B 183-196 (1967)

(56) K.Norris, J.T.Hutton
Geochim. et Cosmochim. Acta 33 431-453 (1969)

(57) F.Rinaldi
Spectrochim. Acta 23B 15-18 (1967)

(58) E.E.Welday
Americ. Mineral. 49 889-903 (1964)

(59) J.E.Townsend
Appl. Spectr. 17 37-39 (1963)

(60) R.A. Winkler
Adv. in X-ray Anal. 10 489-493 (1966)

(61) Forschungsbericht des Landes Nordrheinwestfalen 36 (1968)

(62) F. Claisse
Norelco Rep. 4 3 (1957)

(63) E.Brodkorb
Z. Anal. Chem. 246 289-293 (1969)

(64) H.J.Kopineck, P.Schmitt
Arch. Eisenhüttenw. 32,1 19-29 (1961)

| | | | |
|---|---|---|---|
| (65) | A. Parker<br>Anal. Chim. Acta 40 | 513-514 | (1968) |
| (66) | R. Müller<br>Spectrochem. Acta 20 | 143-151 | (1964) |
| (67) | E.L.DeKalb, V.A.Fassel<br>Anal. Chem. 40 | 2082-2084 | (1968) |
| (68) | G. Pish, A.A.Huffmann<br>Anal. Chem. 27 | 1875-1878 | (1955) |
| (69) | D. Jovanovic<br>Anal. Chem. 42 | 775-776 | (1970) |
| (70) | G.Vos, A.Hubaux<br>Spectrochem. Acta 24 | 545-553 | (1969) |
| (71) | I. Adler<br>Spectrochim. Acta 7 | 91-99 | (1955) |
| (72) | J. Electrochem. Soc. 103 | 157-159 | (1956) |
| (73) | Metal Finishing 59 | 67-73 | (1961) |
| (74) | J. Electrochem. Soc. 97 | 152-157 | (1950) |
| (75) | Plating 50 | 725-731 | (1963) |
| (76) | Plating 47 | 393-396 | (1960) |
| (77) | Z.f.Angew.Phys. 4 | 247 | (1952) |
| (78) | Anal. Chem. 28 | 455 | (1956) |
| (79) | J.Chem.Phys. 53 | 587 | (1956) |
| (80) | C.Mahr, G.Stork<br>Z. Anal. Chem. 222 | 363-370 | (1966) |

(81) C.Mahr, G.Stork
Z. Anal. Chem. 222 363-370 (1966)

(82) Rudolf Müller
Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz

(83) G. Stork
Dissertation, Marburg (1965)

(84) S. Gjavatchanoff
Dissertations, Marburg (1965)

(85) G. Stork
Habilitation, Marburg (1970)

(86) U. M. Schmidt
Diplomarbeit, Marburg (1971)

Meinem lieben Lehrer

Herrn Prof. Dr. G. Stork

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke ich herzlich für seine Hilfe und die vielseitigen Anregungen.

Ebenso danke ich den Stahlwerken Südwestfalen AG, in deren Qualitätsstelle ich einen Teil der Experimente zu meiner Arbeit durchführen konnte, für die Unterstützung durch ihre Mitarbeiter und die finanzielle Hilfe.

Lebenslauf

Am 20.4.1947 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Emil Schmidt und seiner Frau geb. Grebe in Siegen/Westf. geboren. Von April 1953 bis 1957 besuchte ich die Grundschule in Siegen und anschließend bis zu meinem Abitur 1966 das mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium in Siegen. Mit dem Sommersemester 1966 begann ich an der Philipps-Universität in Marburg das Studium der Chemie. Im April 1968 legte ich in Marburg die Diplomchemikervorprüfung ab. Im Juni 1970 bestand ich die Hauptdiplomprüfung und begann im Anschluß daran mit der Durchführung meiner Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. Stork mit dem Thema: „Analysenverfahren zur quantitativen Bestimmung beliebiger Elementgemische durch Röntgenfluoreszenzanalyse in dünnen Schichten". Die vorliegende Arbeit entstand von März 1971 bis Dezember 1972 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Stork und der Unterstützung der Stahlwerke Südwestfalen AG in Hüttental-Geisweid.